АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXVIII

8
ВЫПУСК

АВГУСТ
1954

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редакционная коллегия:

Я. И. ГЕРАСИМОВ, С. В. ГОРБАЧЕВ, Г. С. ЖДАНОВ, Н. А. ИЗГАРЫШЕВ, Я. М. КОЛОТЫРКИН, Э. С. САРКИСОВ, Н. Н. СЕМЕНОВ, А. Н. ТЕРЕНИН, А. Н. ФРУМКИН

Главный редактор Я. И. ГЕРАСИМОВ

Зам. главн. редактора С. В. ГОРБАЧЕВ

Отв. секретарь Э. С. САРКИСОВ

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РАСПАДА УГЛЕВОДОРОДОВ

IV. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РАСПАДА ИЗОБУТАНА В ПРИСУТСТВИИ ИЗОБУТИЛЕНА И ПРОПИЛЕНА КАК ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ

А. Д. Степухович и Г. П. Воробьева

В данной работе изучался термический распад изобутана при низких давлениях методом тормозящих добавок, разработанным в наших прежних работах [1—3]. В качестве добавок применялись, как и в случае других углеводородов [4, 5], изобутилен и пропилен.

В связи с изучением распада углеводородов по методу тормозящих добавок возникает новая возможность экспериментального изучения некоторых модельных реакций типа радикал + молекула, входящих в схемы распада или превращений различных органических молекул, а также выяснения механизма самого торможения, относительно которого существуют различные точки зрения. Необходимо выяснить, является ли торможение результатом присоединения активного радикала к молекуле тормозящей добавки, в результате чего образуется неактивный, но более сложный радикал, или же механизм торможения состоит в отрыве активным радикалом от тормозящей молекулы атома водорода с превращением последней также в менее активный радикал.

В настоящей работе все эти вопросы, в том числе и применимость общего кинетического уравнения, учитывающего тормозящее действие добавок [2, 3], обсуждаются на примере изобутана.

Опыты производились в вакуумной установке статическим методом. Описание установки и методики работы дано в одной из наших предыдущих работ [4].

Изобутан синтезировался по реакции Гриньяра из бромистого изобутила в толуольной среде. В качестве катализатора применялся дифениламин.

Пропилен получался дегидратацией н-пропилового спирта над глиноземом. Применявшийся изобутилен имел чистоту 99,99%. Газы хранились в специальных емкостях и перед каждым опытом очищались путем вымораживания и откачки.

Ниже приведены результаты четырех серий опытов по термическому распаду изобутана в присутствии добавок изобутилена и пропилена, проведенных при 548 и 573° С, и начальном давлении изобутана, равном ~10 мм (табл. 1—4 и рис. 1, 3 и 4).

Из данных табл. 1—4 следует, что введение добавки как пропилена, так и изобутилена во всех случаях заметно уменьшает скорость распада. Однако торможение изобутиленом более эффективно, чем пропиленом при прочих равных условиях. Первая порция добавки составляет 0,5% от количества исходного углеводорода и приводит к резкому замедлению распада; при увеличении процента добавки в последующих опытах от 1 до 7% эффективность ее действия уменьшается и при 7—10% добавки практически наблюдается насыщение. При более высокой температуре (573° С) насыщение выражено менее четко, чем при 548°С, и это приводит к некоторому различию в остаточной скорости при концентрациях добавок $(23—30)\cdot10^{-6}$ моль/л.

По данным опытов, помещенных в таблицах, рассчитывалась константа скорости по уравнению для реакций первого порядка, которая для чистого изобутана резко падает со временем, что хорошо согласуется с данными,

PRINTED IN U. S. S. R.

Таблица 1

Влияние добавок пропилена на распад изобутана при 548° С

№	$p_{изо\text{-}C_4H_{10}}$ мм	$p_{C_3H_6}$ мм	% C_3H_6	% распада											
				0,5 мин.	1 мин.	1,5 мин.	2,0 мин.	3 мин.	4 мин.	5 мин.	6 мин.	7 мин.	8 мин.	9 мин	10 мин.
1, 2, 3															
16	10,00	—	—	1,7	3,0	4,0	4,8	6,2	7,7	9,0	9,8	10,6	11,4	12,3	13,0
4	10,10	0,05	0,5	1,5	2,5	3,4	4,6	5,7	6,8	8,0	8,7	10,0	10,9	11,7	12,4
6	10,03	0,1	1	1,3	2,3	3,1	4,0	5,2	6,5	7,7	8,9	9,6	10,4	10,9	11,5
7	10,02	0,2	2	1,1	2,0	2,8	3,5	5,0	6,3	7,5	8,5	9,4	10,2	10,7	11,5
8	10,02	0,3	3	1,0	1,8	2,6	3,2	4,6	6,0	7,2	8,2	9,0	9,8	10,5	11,2
9	10,01	0,5	5	0,9	1,7	2,4	3,1	4,4	5,7	7,0	8,0	8,8	9,6	10,3	11,0
10	10,05	0,7	7	0,8	1,5	2,2	3,1	4,3	5,6	6,8	7,8	8,6	9,5	10,1	11,0
12	10,09	1,0	10	0,7	1,4	2,1	2,8	4,3	5,6	6,8	7,6	8,3	9,4	10,0	11,0
13	10,07	1,2	12	0,7	1,4	2,1	2,7	4,1	5,3	6,4	7,6	8,8	9,5	10,2	10,9
14	10,10	1,5	15	0,7	1,4	2,1	2,7	3,8	5,1	6,4	7,6	8,6	9,5	10,0	10,8
15	10,07	2,0	20	0,7	1,4	2,1	2,8	3,7	5,0	6,3	7,7	8,6	9,4	10,0	10,7

Таблица 2

Влияние добавок изобутилена на распад изобутана при 548°С

№	$p_{изо\text{-}C_4H_{10}}$ мм	$p_{изо\text{-}C_4H_8}$ мм	% изо-C_4H_8	% распада											
				0,5 мин.	1 мин.	1,5 мин.	2 мин.	3 мин.	4 мин.	5 мин.	6 мин.	7 мин.	8 мин.	9 мин.	10 мин.
1, 2, 3															
16	10,00	—	—	1,7	3,0	4,0	4,8	6,5	8,0	9,1	10,8	10,6	12,2	12,9	13,9
17	10,05	0,05	0,5	1,3	0,3	3,2	4,3	6,3	7,7	8,8	9,9	10,8	10,8	12,5	13,2
18	10,10	0,1	1	1,1	2,1	2,9	3,3	5,5	7,0	8,0	9,0	10,5	11,3	12,0	12,7
19	10,02	0,2	2	1,0	1,8	2,6	3,4	5,1	6,6	7,8	9,0	9,8	10,7	11,4	12,0
20	10,04	0,3	3	0,9	1,7	2,4	3,1	4,4	5,6	6,9	8,6	9,3	9,9	10,7	11,5
21	9,95	0,5	5	0,8	1,5	2,2	3,1	4,3	5,5	6,6	7,9	8,8	9,7	10,5	11,0
22	10,05	0,7	7	0,7	1,4	2,1	3,0	4,2	5,3	6,6	7,6	8,5	9,2	9,8	10,3
23	10,09	1,0	10	0,7	1,4	2,1	3,0	4,2	5,4	6,5	7,4	9,2	9,0	9,8	10,5
24	10,07	1,2	12	0,7	1,4	2,1	3,0	4,3	5,5	6,5	7,3	8,0	9,0	10,0	10,7
25	10,12	1,5	15	0,7	1,4	2,1	3,1	4,4	5,5	6,5	7,4	8,2	9,0	9,6	10,2
26	10,02	2,0	20	0,7	1,4	2,1	3,0	4,5	5,6	6,5	7,6	8,3	9,1	10,0	10,5

полученными нами ранее [1]. С увеличением вводимой добавки константа скорости уменьшается и при 7—10% добавки, соответствующих состоянию насыщения, практически сохраняет постоянство во время опыта. Это иллюстрирует рис. 1.

Вычисленная для времени $t=0{,}5$ мин. величина скорости по уравнению

$$w = k_1 c_{C_4H_{10}}$$

в зависимости от концентрации тормозящей добавки при разных температурах изображена на рис. 2 и 3. Кривые зависимости w от $c_{доб}$ имеют гиперболический вид. Остаточная скорость w_0 имеет постоянное значение для каждой температуры, независимо от того, что служило тормозящей добавкой: пропилен или изобутилен. Большей температуре соответствует большая остаточная скорость.

Характер кривых на рис. 2,3 схож; однако падение скорости распада изобутана с увеличением $c_{доб}$ более крутое в случае изобутилена.

Таблица 3

Влияние добавок пропилена на распад изобутана при 573° С

№	$p_{изо\text{-}C_4H_{10}}$ мм	$p_{C_3H_6}$ мм	% C_3H_6	% распада											
				0,5 мин.	1 мин.	1,5 мин.	2 мин.	3 мин.	4 мин.	5 мин.	6 мин.	7 мин.	8 мин.	9 мин.	10 мин.
27, 28															
38	10,00	—	—	3,2	5,6	7,6	9,0	11,6	13,7	16,0	17,8	19,1	20,3	21,5	22,0
29	10,07	0,05	0,5	2,8	5,3	6,9	8,7	11,1	13,4	15,7	17,5	19,8	20,1	21,2	21,9
30	10,07	0,1	1	2,7	5,0	6,6	8,2	10,6	12,8	14,2	15,6	17,3	18,9	19,9	21,0
31	10,05	0,2	2	2,4	4,7	6,3	7,6	10,2	12,4	13,9	15,3	16,6	17,8	18,9	19,0
32	9,93	0,3	3	2,3	4,3	6,0	6,7	9,2	12,2	13,6	14,3	15,8	17,0	18,0	19,0
33	9,95	0,5	5	2,1	4,0	5,4	6,4	9,2	11,6	13,3	14,5	15,8	17,6	18,7	20,0
34	10,02	0,7	7	1,9	3,7	5,0	6,2	9,1	11,5	13,1	14,5	15,7	17,3	18,4	19,7
35	10,10	1,0	10	1,7	3,3	4,9	6,2	9,0	11,4	13,8	14,3	15,9	17,1	18,2	19,4
36	10,00	1,2	12	1,7	3,3	5,0	6,2	8,9	11,4	13,0	14,3	15,6	17,2	18,2	19,5
37	10,14	1,5	15	1,6	3,3	4,3	6,2	8,9	11,3	13,0	14,2	15,6	17,1	18,3	19,4

Графически и расчетно была проверена применимость уравнения [2,3]

$$\frac{1}{w - w_0} = A + Bc_{доб} \qquad (1)$$

к полученным данным для изобутана. Значение осаточной скорости w при 548° С получилось равным $2{,}67 \cdot 10^{-6}$ и для 573° С $6{,}12 \cdot 10^{-6}$.

На рис. 4 нанесены значения $\frac{1}{w - w_0}$ в зависимости от $c_{доб}$, которые четко отражают линейную зависимость.

Для каждой серии опытов, как показывают табл. 5 и 6, имеется постоянство значений B. Значения A и B при различных температурах для соответствующих добавок даны в талб. 7 (стр. 1366).

Из рис. 4 видно, что наклон прямых, соответствующих опытам с пропиленом, меньше, чем в опытах с изобутиленом, что соответствует различию в их тормозящем влиянии. С повышением температуры это различие сглаживается и угол между соответствующими прямыми уменьшается.

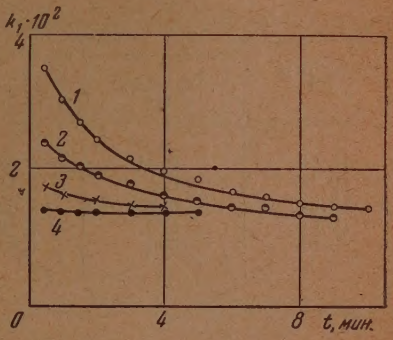


Рис. 1. Зависимость K_1 от концентрации, тормозящей добавки. *1.* — без добавки; *2* — 1% добавки; *3* — 5% добавки; *4* — 10% добавки

Опытные данные, полученные нами для изобутана, и обработка их по методу «прямой» доказывают цепной характер распада изобутана в области низких давлений и дают возможность перейти к обсуждению механизма распада. Для описания механизма распада изобутана в присутствии молекул изобутилена или пропилена можно предложить схему, помещенную в табл. 8 (стр. 1367).

Как видно из табл.8, первичным актом, или реакцией зарождения цепи, является распад молекулы изобутана по С—С связи с образованием метил- и изопропил-радикалов, требующий энергии активации, равной 74 ккал. Обрывом по С —Н связи можно пренебречь, так как он требует значительно большей энергии (87 ккал) и потому мало вероятен, как это принимается

Таблица 4

Влияние добавок изобутилена на распад изобутана при 573° С

№	$p_{изо\text{-}C_4H_{10}}$ мм	$p_{изо\text{-}C_4H_8}$ мм	% распада											
			0,5 мин.	1 мин.	1,5 мин.	2 мин.	3 мин.	4 мин.	5 мин.	6 мин.	7 мин.	8 мин.	9 мин.	10 мин.
27, 28														
50	10,00	—	3,2	5,6	7,6	9,0	11,6	13,7	16,0	17,8	19,1	20,3	21,5	22,5
39	10,08	0,05	2,7	5,0	6,6	8,6	11,1	13,0	14,8	16,4	18,3	20,1	21,1	21,1
40	10,07	0,1	2,5	4,8	6,3	8,2	10,8	12,6	14,3	15,5	16,6	17,8	19,0	20,1
41	10,05	0,2	2,3	4,3	6,0	7,7	10,2	12,0	14,0	15,2	16,3	17,4	18,5	19,6
42	10,07	0,3	2,2	4,1	5,8	7,5	9,8	12,0	13,8	14,9	16,0	17,1	18,2	19,3
43	9,95	0,5	2,0	3,8	5,5	7,2	9,2	11,8	13,5	14,6	15,8	17,0	18,1	19,0
44	10,08	0,7	1,9	3,5	5,1	6,5	8,7	10,3	12,0	13,5	14,6	15,9	16,9	17,8
45	10,07	1,0	1,7	3,4	5,0	6,1	8,4	9,9	11,9	13,5	14,7	16,0	17,1	18,2
46	9,99	1,2	1,7	3,4	4,9	6,1	8,3	9,8	11,9	13,4	14,6	15,9	17,0	18,1
47	10,05	1,5	1,7	3,3	4,9	6,2	8,3	9,8	11,8	13,3	14,5	15,8	16,9	18,0

Таблица 5

Значения коэффициента *B* для различных концентраций добавок изобутилена при различной температуре

$p_{изо\text{-}C_4H_{10}}$ мм	548° С		$p_{изо\text{-}C_4H_{10}}$ мм	573° С	
	$p_{изо\text{-}C_4H_8}$ мм	$B \cdot 10^{-11}$		$p_{изо\text{-}C_4H_8}$ мм	$B \cdot 10^{-11}$
10,05	0,05	1,63	10,08	0,05	0,68
10,10	0,1	1,62	10,07	0,1	0,66
10,04	0,2	1,68	10,05	0,2	0,70
10,04	0,3	1,69	10,07	0,3	0,69
9,95	0,5	1,64	9,95	0,5	0,70

Таблица 6

Значения коэффициента *B* для различных концентраций добавок пропилена при различной температуре

$p_{изо\text{-}C_4H_{10}}$ мм	548° С		$p_{изо\text{-}C_4H_{10}}$ мм	573° С	
	$p_{C_3H_6}$ мм	$B \cdot 10^{-11}$		$p_{C_3H_6}$ мм	$B \cdot 10^{-11}$
10,10	0,05	0,98	10,07	0,05	0,41
10,03	0,1	0,92	10,07	0,1	0,39
10,02	0,2	0,98	10,05	0,2	0,45
10,02	0,3	1,03	9,93	0,3	0,48
10,01	0,5	1,02	9,95	0,5	0,41

в подобных схемах [6]. Реакции (1) и (2) являются реакциями развития цепи, идут легко и сразу дают основные продукты предельной части и сложные радикалы, которые могут развивать цепь далее путем взаимодействия с молекулами исходного углеводорода или путем распада. Последнее в ус-

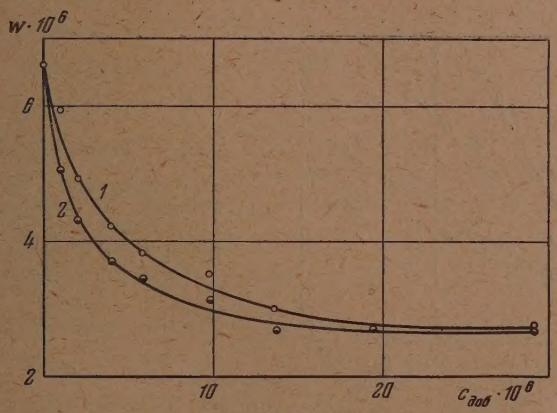


Рис. 2. Влияние добавок изобутилена и пропилена на скорость распада изобутана (548°С). *1* — добавки C_3H_6; *2* — добавки изо-C_4H_8

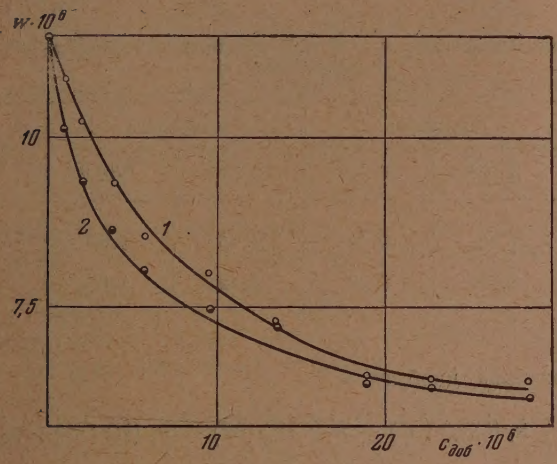


Рис. 3. Влияние добавок изо-C_4H_8 и C_3H_6 на скорость распада изобутана (573°С). *1* — добавки C_3H_6; *2* — добавки изо-C_4H_8.

ловиях низких давлений более вероятно. Распад сложных радикалов в зависимости от их природы происходит с различной степенью трудности, но всегда приводит к образованию молекулы олефина и активных радикалов H или CH_3, развивающих цепь путем взаимодействия с молекулами распадающегося углеводорода. В нашем случае основными передатчиками цепи служат, вероятнее всего, атомы водорода и метил-радикалы, т. е. цепь развивается при помощи двух типов центров.

Обрыв цепей в наших условиях может происходить путем связывания радикалов стенкой, а также молекулами некоторых олефинов, вводимых в качестве добавок или образующихся в процессе распада. Рекомбинация радикалов в объеме в наших опытах, повидимому, играет незначительную роль, так как концентрация их мала.

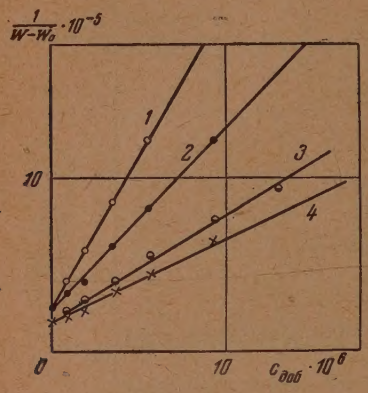


Рис. 4. Зависимость $\frac{1}{w-w_0}$ от концентрации, тормозящей добавки. Температура 548°С. *1* — добавки изо-C_4H_8; *2* — добавки C_3H_6: *3* — добавки изо-C_4H_8: *4* — добавки C_3H_6

Обработка схемы, помещенной в табл. 8, для стационарного состояния приводит к уравнению для скорости распада изобутана, полученного одним из нас [2, 3] для общего случая распада любого углеводорода в присутствии замедлителя.

Таблица 7

Величины констант *A* и *B* при различных температурах из уравнения (1)

T°C	Пропилен		Изобутилен		$\frac{B_{изо\text{-}C_4H_8}}{B_{C_3H_6}}$
	$A\cdot 10^{-5}$	$B\cdot 10^{-11}$	$A\cdot 10^{-5}$	$B\cdot 10^{-11}$	
573	1,86	0,42	1,86	0,69	1,63
548	2,52	0,99	2,82	1,65	1,66

Скорость распада изобутана:

$$w = k_0(M) + k_1(\dot{C}H_3)(M) + k_1'(CH_3)(M) + k_2(H)(M) + k_2'(H)(M), \quad (2)$$

где (M) — концентрация изобутана, (H) и (CH_3) — концентрации соответствующих радикалов.

В стационарном состоянии скорость образования активных центров за счет диссоциации изобутана равна суммарной скорости связывания их. Следовательно,

$$k_0(M) = k_{ст}(\dot{C}H_3) + k_{торм}(\dot{C}H_3)(x_0),$$

$$k_0(M)\,k'_{ст} = (H) + k'_{торм}(H)(x_0)$$

(x_0) — концентрация замедлителя.

Таблица 8

№	Реакция	Константа	Энергия акт.
0	$(CH_3)_3CH \rightarrow \dot{C}H_3 + (CH_3)_2\dot{C}H$	k_0	$E_0 = 74{,}5$ ккал
1	$CH_3 + (CH_3)_3CH \rightarrow CH_4 + (CH_3)_3\dot{C}$	k_1	$E_1 = 7{,}7$ »
1′	$CH_3 + (CH_3)_3CH \rightarrow CH_4 + (CH_3)_2CH\dot{C}H_2$	k_1'	$E' = 9{,}3$ »
2	$H + (CH_3)_3CH \rightarrow H_2 + (CH_3)_3\dot{C}$	k_2	$E_2 = 7{,}7$ »
2′	$H + (CH_3)_3CH \rightarrow H_2 + (CH_3)_2CH\dot{C}H_2$	k_2'	$E_2' = 9{,}3$ »
3	$(CH_3)_2\dot{C}H \rightarrow H + C_3H_6$	k_3	E_3
4	$(CH_3)_3\dot{C} \rightarrow H +$ изо-C_4H_8	k_4	E_4
5	$(CH_3)_2CH\dot{C}H_2 \rightarrow \overline{CH}_3 + C_3H_6$	k_5	E_5
6	$\overline{CH}_3 +$ тормоз. мол. $\rightarrow CH_4 + \dot{R}_{неакт}$	$k_{торм}$	$E_{торм}$
7	$H +$ тормоз. мол. $\rightarrow H_2 + \dot{R}_{неакт}$	$k'_{торм}$	$E'_{торм}$
8	$\overline{CH}_3 +$ стенка $\rightarrow$ адсорбат	$k_{ст}$	$E_{ст}$
9	$H +$ стенка $\rightarrow$ адсорбат	$k'_{ст}$	$E'_{ст}$

Для концентраций радикалов получаем

$$(\dot{C}H_3) = \frac{k_0(M)}{k_{ст} + k_{торм}(x_0)}; \quad (H) = \frac{k_0(M)}{k'_{ст} + k'_{торм}(x_0)}. \tag{3}$$

и после подстановки (3) в (2) скорость реакции получает следующее выражение:

$$w = k_0(M) + \frac{k_0(k_1 + k_1')(M)^2}{k_{ст} + k_{торм}(x_0)} + \frac{k_0(k_2 + k_2')(M)^2}{k'_{ст} + k'_{торм}(x_0)}. \tag{4}$$

К сожалению, в настоящее время мы не можем еще провести конкретных вычислений согласно полученному выражению для w, так как не обладаем сведениями о различии $k_{ст}$ и $k'_{ст}$ и $k_{торм}$, $k_{торм}$. Точно так же это касается величин k_1 и k_2. Однако, повидимому, без больших погрешностей в расчете можно положить равенство скоростей процессов соответствующих этим константам, а именно:

$$\begin{aligned} k_1(\dot{C}H_3)(M) &= k_2(H)(M), \\ k_1'(\dot{C}H_3)(M) &= k_2'(H)(M). \end{aligned} \tag{5}$$

Если принять это упрощение, (4) сразу преобразуется к уравнению вида

$$w = k_0(M) + \frac{2k_0(k_1 + k_1')(M)^2}{k_{ст} + k_{торм}(x_0)}, \tag{6}$$

которое совпадает с уравнением (1).

Следствием (6) является то, что остаточная скорость распада при полном насыщении добавкой w_0 есть скорость диссоциации молекулы на два радикала, происходящей в объеме или на стенке, и является константой углеводорода.

Анаморфоза уравнения (6) в виде прямой дает возможность опытно подойти к оценке констант скоростей обрыва цепей на молекулах замедлителя и на стенке.

Действительно:

$$\frac{1}{w-w_0} = \frac{k_{ст}}{2k_0(k_1+k_1')(M)^2} + \frac{k_{торм}}{2k_0(k_1+k_1')(M)^2}(x_0) = A + Bc_{доб}, \qquad (7)$$

где A и B можно найти из опыта.

Константы скорости k_1 и k_1' для реакций радикал + молекула рассчитывались по известным формулам для бимолекулярных реакций [7].

Знание опытных величин A и B, помещенных в табл. 7, k_0 и найденных расчетом k_1 и k_1' дает возможность вычислить $k_{торм}$ и $k_{ст}$ для различных температур и добавок. Результаты расчетов даны в табл. 9.

Таблица 9

Зависимость констант скоростей $k_{торм}$ и $k_{ст}$ от температуры и природы добавок

T°C	Константы скоростей реакций		
	$\overline{CH_3}$ + изо-C_4H_8 → * $\times 10^{-10}$	$\overline{CH_3}$ + C_3H_6 → $\times 10^{-9}$	$\overline{CH_3}$ + стенка → адсорбат $\times 10^{-4}$
548°	1,12	6,67	2,29
573°	1,24	7,78	1,75

* Значения констант могут быть отнесены к реакциям атома H, так как H и CH_3 в схеме принимаются равноправными.

Оценка энергий активации для соответствующих процессов производилась по уравнению Аррениуса.

Энергии активации реакций связывания метила пропиленом и изобутиленом и связывания метил-радикала стенкой приведены в табл. 10.

Таблица 10

Величины энергий активации реакций торможения добавками и стенкой

Энергии активации реакций			
$\overline{CH_3}$ + изо-C_4H_8 *	$\overline{CH_3}$ + C_3H_6	$\overline{CH_3}$ + стенка	$c_{\overline{CH_3}}$ $\frac{моль}{литр}$
5,6 ккал	8,5 ккал	14,7 ккал	10^{-10}

* Или H+изо-C_4H_8.

Получающиеся величины энергий активации весьма близки к тем значениям, которые были получены нами в предыдущей работе по распаду пропана в присутствии тех же замедлителей [4]. Но это доказывает то, что при распаде пропана и изобутана мы в качестве реакции торможения имеем дело с одной и той же модельной реакцией взаимодействия активных радикалов (H или CH_3) с молекулой замедлителя. Поскольку там и тут выступают одни и те же радикалы и одни и те же добавки, то естественно, что

мы должны в пределах ошибок опыта получать одни и те же значения. Но величины энергий активации для различных добавок различаются уже заметно.

Проведенная оценка констант скоростей и энергий активации позволяет перейти к обсуждению механизма торможения. Для объяснения тормозящего действия добавок до недавнего времени в некоторых из наших работ [2, 8] применялась схема, основанная на захвате молекулами олефина активных радикалов (H, CH_3) с образованием многоатомных неактивных радикалов.

Из этого предположения следовало, что пропилен имеет более эффективное тормозящее действие, чем изобутилен, так как изобутилен может устойчиво связывать в силу некоторых соображений только H-атомы, но не CH_3-радикалы [9]. Опыты по изучению сравнительного влияния изобутилена и пропилена на распад изобутана, а также пропана [4] и бутана [5], дали нам обратный результат. Правда, в единичных опытах Е. П. Ешевской [10] изобутилен как будто бы слабее тормозил распад изооктана, чем пропилен, но эти опыты не могут быть приняты во внимание и, повидимому, содержат ошибку, связанную с оценкой времени контакта, так как опыты проводились методом струи*.

Результаты опытов по торможению изобутиленом и пропиленом при распаде парафинов и теоретические расчеты стерических факторов [11] приводят нас к предположению, что механизм торможения состоит скорее в отрыве активным радикалом (H, CH_3, C_2H_5) атома H от молекулы добавки с образованием относительно неактивных непредельных радикалов. Устойчивость таких радикалов обусловлена симметричным расположением валентностей в их частице. Только для H атома остается теоретически возможным присоединение по месту двойной связи олефина с образованием устойчивого алифатического радикала.

Так, в случае пропилена присоединение может пойти двояко:

$$H + CH_3CH = CH_2 \rightarrow CH_3\dot{C}HCH_3,$$

$$H + CH_3CH = CH_3 \rightarrow CH_3CH_2\dot{C}H_2.$$

Но только изопропил-радикал довольно устойчив, нормальный же пропил-радикал распадается легко. Двойная связь C = C облегчает отрыв H-атома от метильной группы в C_3H_6 или изо-C_4H_8 и энергия активации этого отрыва радикалом, как показывают наши опытные данные и расчеты, невелика. Это подтверждает положение Н. Н. Семенова о том, что энергия активации в реакциях радикалов с молекулами лежит в пределах нескольких больших калорий [12].

ВЫВОДЫ

1. Проведено сравнительное изучение тормозящего действия добавок изобутилена и пропилена на распад изобутана при давлении $\sim$ 10 мм и различных температурах, в области концентрации добавок от 0,5 до 20%.

2. Показано, что изобутилен тормозит распад изобутана сильнее, чем пропилен при прочих равных условиях, и что продуктами, тормозящими распад изобутана, являются пропилен и изобутилен.

3. Показано, что опытные данные по тормозящему действию добавок изо-C_4H_8 и C_3H_6 описываются уравнением (1), что доказывает цепной характер распада в изученных условиях.

4. На основании метода «прямой» [2, 3] оценены константы B и A, и отношение констант B для различных добавок может служить количественным критерием для сравнения тормозящего действия.

---

* При переходе к низким температурам теоретически может иметь место обратное действие добавок.

5. Показано, что константа A является константой углеводорода, имеющей одинаковое значение при различных добавках и фиксированных величинах температуры и давления.

6. На основании цепного радикального механизма термического распада изобутана выведено уравнение (7) для зависимости скорости от концентрации замедлителя, которому хорошо удовлетворяют опытные данные по распаду изобутана.

7. Произведен расчет констант скоростей реакций обрыва цепей на молекулах изобутилена и пропилена при помощи выведенных теоретических выражений для констант A и B и их числовых значений, найденных из опыта.

8. Вычислены энергии активации реакций торможения изобутиленом и пропиленом и показано, что механизм торможения при распаде различных углеводородов представляет собой одну и ту же модельную реакцию:

$$\dot{R}_{\text{акт}} + M_{\text{торм}} \rightarrow RH + \dot{R}_{\text{неакт}}.$$

9. Механизм торможения состоит, повидимому, в отрыве активным радикалом атома H от молекулы олефина с образованием валентно-насыщенной молекулы и неактивного радикала типа аллила или изобутенила.

10. Показано, что энергия активации модельной реакции взаимодействия радикала с ненасыщенной молекулой невелика и таким образом радикальный путь реакций вообще является весьма облегченным по сравнению с реакцией между насыщенными молекулами.

Саратовский гос. университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступила
6. X. 1952;
после переработки
26. XII. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Степухович, Журн. общ. химии, 15, 4—5, 341, 1945.
2. А. Д. Степухович, Журн. физ. химии, 24, 5, 413, 1950.
3. А. Д. Степухович, ДАН, 89, 5, 1953.
4. А. Д. Степухович и Э. С. Швер, Журн. физ. химии, 27, 1013, 1953.
5. А. Д. Степухович и А. М. Чайкин, Журн. физ. химии, 27, 1737, 1953.
6. Ф. О. Райс и К. К. Райс, Свободные алифатич. радикалы, 1937.
7. К. Герцфельд, Кинетическая теория материи, 1935.
8. А. Д. Степухович и Ф. М. Митенков, Журн. физ. химии, 25, 203, 1951.
9. А. В. Фрост, Успехи химии, 7, 956, 1939.
10. Е. П. Ешевская, Журн. общей. химии, 9, 23, 2162, 1939.
11. А. Д. Степухович, ДАН, 92, 1, 1953.
12. Н. Н. Семенов, Успехи химии, 20, 673, 1951; 21, 641, 1952.

К ТЕОРИИ ЖИДКОГО СОСТОЯНИЯ

Н. М. Герасимов

Жидкость сближает с газами легкоподвижность их частиц, а с твердыми телами — наличие тесной связи между ними и зачатки порядка в их расположении [1—2]. Благодаря этому промежуточному положению жидкостей, к теории жидкого состояния можно подходить как с позиций теории твердых тел, так и с позиций газокинетической теории. Последний из этих путей, являясь исторически более ранним, не потерял своего значения до сих пор, несмотря на то, что большинство исследователей сейчас предпочитает сближение жидкостей с твердыми телами, ссылаясь при этом главным образом на наличие структуры в жидкостях и на характер теплового движения ее молекул. Однако структура жидкостей является особого рода структурой. Неоднократно указывалось [3], что подобная структура может существовать и у сильно сжатых газов при температурах выше критической и притом в силу одной только непроницаемости их молекул. Это наглядно подтверждается опытами Мореля с желатиновыми шариками [4], взвешенными в жидкости.

Роль взаимного притяжения в деле упорядочивания молекул в жидкостях пока еще не совсем ясна. Во всяком случае, как будет видно в дальнейшем, наличие структуры в жидкостях не может служить препятствием для применения к ним методов кинетической теории газов. Что же касается характера теплового движения молекул в жидкостях, то движения молекул жидкости могут быть названы, скорее, дрожанием, чем колебаниями, что также роднит их с сильно сжатыми газами.

Идея непрерывности жидкого и газообразного состояния, введенная в науку Ван-дер-Ваальсом, и в наше время не может считаться поколебленной [2]. Несомненно, что при температурах, близких к критической, при небольшой плотности свойства жидкостей близки к свойствам реальных газов [3]. Однако непоследовательно было бы, признавая непрерывность состояния в области критической точки, отвергать ее при более низких температурах. Свойства жидкости вдоль ортобарической кривой изменяются с такой постепенностью, и обе ветви этой кривой — жидкая и газовая — так, очевидно, закономерно связаны между собой, что не может быть сомнения в том, что при переходе от газа к жидкости происходит непрерывное изменение свойств, вследствие чего многие из свойств жидкости могут быть поняты, исходя из представлений, соответствующих реальным газам.

На этом основании в настоящей работе нами сделана попытка рассмотрения некоторых свойств жидкостей при помощи газокинетического метода с учетом в них «ближнего порядка».

Прежде всего мы должны остановиться на вопросе об уравнении состояния жидкости. Как известно, кинетическая теория газов приводит к уравнению состояния ван-дер-ваальсовского типа. Подобное же уравнение получается и для жидкости, если исходить из модели, сходной с классической моделью реальных газов, т. е. представлять жидкость в виде сильно сжатого газа, состоящего из несжимаемых шарообразных молекул, движущихся поступательно и так, как если бы они были не зависимы друг от друга, причем силы при-

тяжения обнаруживаются в виде внутреннего давления лишь на границах фазы. В случае подобной модели в любом месте внутри жидкости будет существовать так называемое термическое давление P^*, равное сумме внешнего (p) и внутреннего (P) давления [11]:

$$P^* = p + P,$$

что приводит к уравнению состояния следующего типа:

$$(p + P)(V - b) = RT, \tag{1}$$

где V — объем, а величина b может быть принята равной объему молекул при соответствующей упаковке.

Если мы положим объем жидкости равным

$$V = \mu N r^3, \tag{2}$$

где r — среднее расстояние между центрами молекул в жидкости, и

$$b = \mu N d^3, \tag{3}$$

где d — диаметр молекулы, то в случае, если коэффициент μ, зависящий от упаковки, в том и другом случае одинаков, относительный «свободный объем»* равен

$$\frac{V - b}{V} = 1 - \left(\frac{d}{r}\right)^3. \tag{4}$$

С целью получения конкретного представления о характере взаимодействия молекул можно вычислить кривые потенциальной энергии молекулы по отношению к двум соседним, для случаев того или иного свободного объема. Эти кривые дают более или менее вероятную картину взаимодействия молекул жидкости со своими ближайшими соседями, так как влияние более удаленных молекул не может изменить их характера. Подобный расчет был проведен нами для отношения $d : r = 5 : 5{,}5$, что соответствует свободному объему, равному 25% [по уравнению (4)]. При вычислении предполагалось, что энергия притягивающих сил обратно пропорциональна 6-й и энергия отталкивающих сил — 12-й степени расстояния **.

В результате оказалось, что при указанном значении свободного объема кривая потенциальной энергии взаимодействия молекул с соседями имеет U-образную форму, исключающую возможность ассоциации. Тем более это будет иметь место при значениях свободного объема, меньших 25%, что имеет место у большинства жидкостей при обычных условиях.

Это обстоятельство имеет существенное значение для теории жидкостей, так как благодаря ему отпадает возможность переноса импульсов движения в жидкости путем «временной ассоциации». Кроме того, благодаря U-образной форме потенциальной кривой, мы можем формально рассматривать взаимодействие молекул с соседями в жидкостях как простое отталкивание при соударениях, что оправдывает применение к жидкости модели реального газа.

---

* Под термином «свободный объем» мы будем понимать значение $V - b$, входящее в уравнение состояния (1). Его не следует смешивать с аналогичным термином некоторых современных теорий жидкого состояния [5].

** Значение $m = 6$ соответствует теории Лондона; в настоящее время, правда, считается более правильным значение [6] $m = 7$. Что касается значения $n = 12$, то оно взято нами произвольно. Есть основания полагать, что оно ближе к значению m, чем предположено нами.

Исходя из этой картины и приведенного выше уравнения состояния, вывод формулы для среднего числа столкновений молекулы жидкости может быть проведен с достаточной точностью и приводит, как оказывается, к одному и тому же выражению как в случае полного беспорядка в расположении частиц, так и при наличии «ближнего порядка», приближающегося к кристаллической структуре. При этом получается для среднего числа столкновений молекулы жидкости в секунду следующая формула

$$z = \frac{3}{\sqrt{2}} \frac{\bar{c}}{d} \frac{b}{V-b} \tag{5}$$

и, соответственно, для средней длины пробега

$$L = \frac{\sqrt{2}}{3} d \frac{V-b}{b}, \tag{6}$$

где $\bar{c}$ — средняя скорость молекул, d — диаметр; величины V и b имеют то же значение, как и в уравнении состояния (1).

Вывод этих формул, предполагающий полное отсутствие упорядоченности частиц, опубликован нами ранее [7, 8]. Нашей задачей является доказательство справедливости этих формул для жидкостей при наличии в них той или иной «квазикристаллической» структуры.

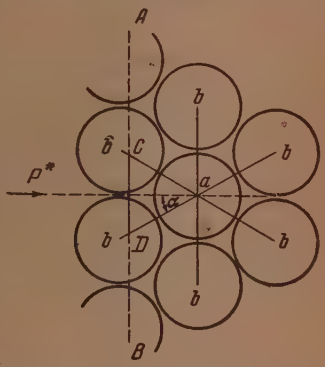


Рис. 1. AB — плоскость раздела, a — рассматриваемая центральная молекула, ab — координационные линии, CD — участок Q поверхности раздела, приходящийся на одну молекулу (a) рассматриваемого слоя, P^* — термическое давление

При уменьшении свободного объема в жидкости получает преобладание упорядоченное состояние в расположении частиц, т. е. возникает так называемый «ближний порядок», все более и более приближающийся к кристаллической структуре. Следовательно, в этом случае мы можем найти более или менее обширные слои молекул, располагающиеся в параллельных плоскостях. Проведем математическую плоскость раздела между двумя соседними слоями и рассмотрим участок ее Q, приходящийся на одну молекулу слоя (рис. 1). Сила, действующая на данную молекулу со стороны поверхности раздела, равна P^*Q. Эта сила должна уравновешиваться тем количеством движения, которое передается сквозь плоскость раздела при столкновениях данной молекулы с молекулами, лежащими по другую сторону этой плоскости. Эти столкновения в данном случае будут происходить при более или менее неизменном положении линий, соединяющих центры молекул или «координационных линий», как мы их будем называть в дальнейшем. Это условие будет осуществляться тем строже, чем меньше будет «свободный объем» в жидкости, поэтому при выводе мы будем полагать свободный объем $V - b$ возможно более малым.

При подсчете количества движения, которое передается при столкновениях молекул, следует принять во внимание, что изменение количества движения каждой из сталкивающихся молекул равно произведению массы молекулы на составляющую относительной скорости молекул в направлении линии центров в момент столкновения.

Ввиду того, что в соответствии с принятой нами моделью жидкости закон распределения скоростей Максвелла полностью сохраняет свою силу, интересующая нас составляющая относительной скорости молекул будет иметь

то же значение, как и в случае газов. Подсчет приводит к следующему значению этой величины ([8], уравнение (74), стр. 35):

$$\frac{2\sqrt{2}}{3}\frac{\overline{c^2}}{\overline{c}}, \tag{7}$$

где $\overline{c}$ и $\overline{c^2}$ соответственно представляют собой среднюю скорость и средний квадрат скорости молекул.

Таким образом, если число столкновений данной молекулы, приходящееся на одну координационную линию, будет x и угол, образуемый i-й линией с нормалью к плоскости раздела, α_i, то мы вправе составить следующее уравнение

$$P^*Q = \frac{2\sqrt{2}}{3}\frac{m\overline{c^2}}{\overline{c}}x\sum\cos\alpha_i,$$

где сумма распространяется на все координационные линии, исходящие от данной молекулы и пересекающие плоскость раздела.

Если координационное число обозначим через $\varkappa$ и полное число столкновений одной молекулы в секунду через z, то $x = z/\varkappa$. Подставляя это в полученное уравнение и решая его относительно z, получим

$$z = \frac{3}{2\sqrt{2}}\frac{\overline{c}}{m\overline{c^2}}\frac{P^*Q\varkappa}{\sum\cos\alpha_i}.$$

Выражая термическое давление через свободный объем

$$P^* = \frac{RT}{V-b} = \frac{Nm\overline{c^2}}{3(V-b)} \tag{8}$$

и, вводя обозначение

$$W = \frac{b}{N},$$

получим после преобразований

$$z = \varphi\frac{3}{\sqrt{2}}\frac{\overline{c}}{d}\frac{b}{V-b}, \tag{9}$$

причем

$$\varphi = \frac{1}{6}\frac{\varkappa Qd}{W\sum\cos\alpha_i}. \tag{10}$$

Можно показать, что при всех вероятных структурах величина

$$\varphi = 1 \tag{11}$$

и, следовательно, формула для числа столкновений молекулы «упорядоченной жидкости» (9) оказывается идентичной формуле (5), выведенной в предположении полного отсутствия порядка в расположении частиц. То же относится, очевидно, к формуле средней длины пробега молекулы (6). Отсюда мы вправе сделать заключение, что полученные формулы сохраняют свое значение также и при всех промежуточных состояниях при переходе от беспорядочного расположения частиц к вполне упорядоченному «кристаллоподобному».

Взаимоотношение (11) является новым чисто геометрическим свойством кристаллических решеток и, вероятно, доказуемо в общем виде, но мы ограничимся лишь показом справедливости его для главных видов решеток, осуществимых в жидкостях.

Простейшим из этих видов является кубическая решетка. В этом случае координационное число $\varkappa = 6$, объем кристалла, приходящийся на одну молекулу, $W = d^3$, а участок плоскости раздела, приходящийся на

одну молекулу, если провести эту плоскость параллельно грани элементарного куба, равен $Q = d^2$. При этом плоскость раздела пересекается лишь одной координационной линией, исходящей от рассматриваемой молекулы, которая при этом перпендикулярна к ней, так что

$$\sum \cos \alpha_i = 1.$$

Подставляя эти величины в формулу (10), убеждаемся в справедливости формулы (11).

В случае объемноцентрированной кубической решетки координационное число $\varkappa = 8$. Объем, приходящийся на одну молекулу,

$$W = \frac{4d^3}{3\sqrt{3}}.$$

Проведя плоскость раздела параллельно грани элементарного куба, в центре которого находится рассматриваемая молекула, найдем, что площадка Q, приходящаяся на эту молекулу, равна

$$Q = \frac{4d^2}{3}.$$

К плоскости раздела от центральной молекулы направлены четыре координационные линии, образующие с нормалью к ней углы, косинусы которых равны $1/\sqrt{3}$; следовательно, $\sum \cos \alpha_i = \frac{4}{\sqrt{3}}$. Подставляя полученные значения в формулу (10), вновь приходим к взаимоотношению (11).

В случае плотной гексагональной упаковки $\varkappa = 12$. Объем решетки, приходящийся на одну молекулу, $W = d^3/\sqrt{2}$. Элементарной ячейкой в этом случае является косая призма. Проведя плоскость раздела параллельно грани ячейки, найдем, что поверхность плоскости раздела, приходящаяся на одну молекулу, равна поверхности одной грани ячейки, т. е.

$$Q = \frac{\sqrt{3}}{2} d^2.$$

Из каждой молекулы к этой плоскости раздела направлены три координационные линии, образующие с нормалью к ней углы, для которых $\cos \alpha_i = \sqrt{2/3}$, поэтому

$$\sum \cos \alpha_i = 3\sqrt{2/3}.$$

Подстановкой этих величин в формулу (10) снова убеждаемся в правильности взаимоотношения (11).

Решетка алмаза характеризуется координационным числом $\varkappa = 4$. Объем решетки, приходящейся в этом случае на одну молекулу,

$$W = \frac{8d^3}{3\sqrt{3}}.$$

Проведя делительную плоскость параллельно одной из граней элементарного тетраэдра с одной молекулой в центре, найдем, что участок плоскости раздела, приходящийся на эту молекулу, равен

$$Q = \frac{4d^2}{\sqrt{3}}.$$

От центральной молекулы к плоскости раздела исходят три координационные линии, для которых $\cos\alpha_i = {}^1/_3$, поэтому

$$\sum \cos\alpha_i = 3\,\frac{1}{3} = 1.$$

Подстановка этих величин в формулу (10) снова приводит к взаимоотношению (11).

Итак, взаимоотношение (11) подтверждается при $\varkappa = 4$, 6, 8 и 12.

В приведенных выше выводах выбор направления для плоскости раздела обуславливался только удобствами расчета, но взаимоотношение (11) должно быть справедливо при любом направлении этой плоскости, так как термическое давление действует с равной силой на любую плоскость, проведенную в жидкости, а результат вывода не может зависеть от направления плоскости раздела. Само собой разумеется, что описанный выше метод может быть использован также и при выводе числа столкновений молекул в растворах, на чем, однако, мы сейчас останавливаться не будем.

В формуле (5) число столкновений в одну секунду выражено в виде функции от свободного объема жидкости. При помощи уравнения состояния (1) его можно выразить также и в виде функции от внутреннего давления, но ни та, ни другая величина в точности нам не известна.

Однако существует возможность выразить число столкновений молекулы в одну секунду через такую величину, которая более доступна для экспериментального определения, а именно при помощи так называемой функции распределения, определяемой рентгенографическим путем, согласно методам, разработанным главным образом Дебаем, Цернике, Принсом и др. [1].

Для описания микроструктуры жидкости Цернике и Принс ввели функцию радиального распределения $U(r)$, представляющую собой концентрацию центров молекул, т. е. число центров молекул (шаров) в единице объема на расстоянии r от центра какой-нибудь молекулы, взятой за начальную, так что, например, $4\pi r^2\, U(r)\, dr$ представляет собой число центров молекул в сферическом слое толщиной dr и с радиусом r. Дебай для той же цели пользуется «вероятностной функцией распределения» $W(r)$, связанной с функцией радиального распределения Цернике и Принса взаимоотношением

$$W(r) = \frac{U(r)}{\rho}, \tag{12}$$

где ρ — средняя, т. е. обычная макроскопическая концентрация молекул, т. е. среднее число молекул в единице объема жидкости при данных условиях. Таким образом дебаевская функция распределения является относительной концентрацией центров молекул по отношению к средней их концентрации в данном объеме.

Нетрудно убедиться в том, что если известно для данной жидкости значение функции распределения Принса $U(d)$, соответствующее расстоянию r, равному эффективному диаметру молекулы d, то среднее число столкновений отдельной молекулы жидкости может быть выражено формулой

$$z = \pi\sqrt{2}\,\bar{c}d^2 U(d), \tag{13}$$

которая, как мы видим, отличается от аналогичной формулы, Максвелла — Клаузиуса, выведенной для газов, только тем, что вместо среднего значения концентрации, т. е. числа частиц в единице объема, в нее входит функция Принса $U(d)$, т. е. микроконцентрация центров молекул на расстоянии, равном диаметру молекул, считая от ее центра. На первый взгляд это кажется абсурдным, так как мы привыкли относить форму Максвелла —

Клаузиуса к обычным, т. е. умеренно разреженным, газам, считая ее не приложимой к ним уже при сравнительно умеренных давлениях. И действительно, для «реальных газов» в том случае, если относительный свободный объем $V - b/V$ значительно отличается от единицы, формула Максвелла — Клаузиуса должна быть заменена нашей формулой (5). Но если бы мы знали функцию распределения Принса $U(d)$, соответствующую данному состоянию «реального газа», то формула (13) так же вполне точно разрешала бы вопрос, как и формула (5).

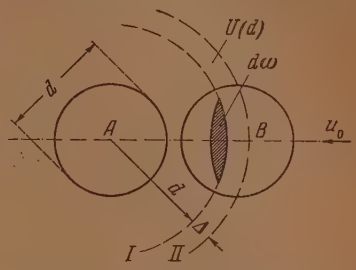


Рис. 2. A — центральная молекула, B — одна из молекул слоя ближайших соседей, d — диаметр молекулы, $d\omega$ — элемент поверхности сферы I или II, $U(d)$ — функция распределения Принса, отвечающая данному расстоянию (d) от центральной молекулы, u_0 — радиальная составляющая относительной скорости молекул A и B

Чтобы убедиться в этом, рассмотрим одну из молекул «реального газа» или жидкости A (рис. 2) и опишем вокруг нее две сферы: одну (I) — радиусом, равным диаметру молекулы d, и вторую (II) — радиусом $d+\Delta$, где Δ — малая величина. Допустим, что нам известно значение функции распределения Принса $U(d)$, отвечающее расстоянию d, т. е. известна концентрация центров молекул B в слое, заключенном между сферами I и II. Выделим на поверхности сферы I элемент $d\omega$ (d — знак дифференциала) и определим секундный поток молекул, движущихся по направлению к центру нашей молекулы A, рассматриваемой неподвижной. Для этого рассмотрим группу молекул B, составляющая относительной скорости которых по отношению к данной A в направлении $B \to A$ равна u_0. Если вероятность данной составляющей относительной скорости будет $W(u_0)$, то в 1 см³ пространства, заключенного между сферами I и II, будет находиться $U(d)W(u_0)$ молекул, обладающих данной относительной скоростью по отношению к молекуле A; поэтому секундный поток этих молекул в направлении $B \to A$ на элементе поверхности $d\omega$ будет равен

$$U(d)\,W(u_0)\,u_0\,d\omega,$$

а на поверхности всей сферы I составит

$$4\pi d^2\,U(d)\,W(u_0)\,u_0.$$

Суммируя это выражение при всех возможных u_0 от ∞ до 0, мы получим полный поток центров молекул в направлении $B \to A$, который достигнет сферы I и будет отброшен от нее назад, как бы оттолкнувшись от нее.

Каждое столкновение центра молекулы B с поверхностью сферы I будет соответствовать одному столкновению молекулы A с молекулой B, поэтому число столкновений рассматриваемой молекулы жидкости A в секунду будет равно числу молекул упомянутого выше потока, т. е.

$$z = 4\pi d^2\,U(d)\int_0^\infty W(u_0)\,u_0.$$

Ввиду того что вероятность данного значения составляющей u_0 относительной скорости, согласно закону распределения относительных скоростей [8,9], равна

$$W(u_0) = \frac{1}{\alpha\sqrt{2\pi}}\,e^{-u_0^2/2\alpha^2}\,du_0,$$

причем

$$\alpha = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\bar{c},$$

где $\bar{c}$ — средняя максвелловская скорость,

$$\int_0^\infty W(u_0)\,u_0 = \frac{1}{\alpha\sqrt{2\pi}}\int_0^\infty e^{-u_0^2/2\alpha^2}\,u_0\,du_0 = \frac{\alpha}{\sqrt{2\pi}} = \frac{\bar{c}}{2\sqrt{2}}$$

и, следовательно,

$$z = \pi\sqrt{2}\,\bar{c}d^2\,U(d),$$

что и требовалось доказать.

Итак, формула Клаузиуса — Максвелла приложима и к жидкостям, но значение концентрации в ней должно быть заменено микроконцентрацией центров молекул-соседей, находящихся от нее на расстоянии, равном диаметру молекулы, т. е. функцией распределения Принса $U(d)$, отвечающей этому расстоянию *.

Наличие двух различных выражений для среднего числа столкновений, идентичных по своему смыслу, позволяет приравнять их одно другому, в результате чего мы получаем формулы, выражающие свободный объем или, соответственно, внутреннее давление жидкости в функции от вероятности распределения, и тем самым получаем возможность для их непосредственного определения рентгенографическим путем.

Действительно, приравнивая друг другу правые части формул (5) и (13), получим

$$\frac{b}{V-b} = \frac{2\pi}{3}d^3\,U(d). \tag{14}$$

Если V — объем граммолекулы и N — число Авогадро, то средняя концентрация молекул в данном объеме будет N/V и потому «вероятная функция распределения» Дебая при $r = d$ равна

$$W(d) = \frac{U(d)V}{N};$$

следовательно,

$$U(d) = \frac{NW(d)}{V}.$$

Подставляя это в формулу (14) и замечая, что $\frac{2\pi}{3}Nd^3$ равно учетверенному объему молекул жидкости, который мы обозначим через b_0, получим в результате

$$\frac{b}{V-b} = \frac{b_0}{V}W(d),$$

а так как

$$\frac{V}{V-b} = 1 + \frac{b}{V-b} = 1 + \frac{b_0}{V}W(d),$$

---

* Формула среднего числа столкновений Клаузиуса — Максвелла применялась в теории жидкости Г. М. Панченковым [10], однако значение концентрации в ней принималось равным среднему ее значению в данном объеме, т. е. так, как это обыкновенно делается в случае газов.

то для свободного объема получается следующая формула *:

$$V - b = \frac{V}{1 + \frac{b_0}{V} W(d)}, \tag{15}$$

что в связи с уравнением состояния (1) приводит к следующему выражению для термического давления P^*, которое в случае жидкостей почти равно внутреннему давлению

$$P^* = \frac{RT}{V}\left[1 + \frac{b_0}{V} W(d)\right]. \tag{16}$$

Формула (14) может быть преобразована еще и так: полагая в числителе левой части формулы (14)

$$b = \mu N d^3,$$

после преобразований получим

$$\frac{V - b}{V} = \frac{3\mu}{2\pi} \frac{1}{W(d)} \tag{17}$$

и соответственно

$$P^* = \frac{2\pi}{3\mu} \frac{RT}{V} W(d), \tag{18}$$

где μ — коэффициент, зависящий от вида упаковки. Теоретическое значение коэффициента μ, а также $\frac{2\pi}{3\mu}$ для главнейших видов упаковки таково:

Вид упаковки	Координационное число	μ	$\frac{2\pi}{3\mu}$
Решетка алмаза	4	$\frac{8}{3\sqrt{3}}$	1,3603
Решетка простая кубическая	6	1	2,0944
Решетка кубическая объемноцентрированная	8	$\frac{4}{3\sqrt{3}}$	2,7206
Решетка плотнейшая гексагональная и кубическая гранецентрированная	12	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	2,9619

* Сравнивая выражение (15) с теоретическим значением свободного объема в уравнении состояния реальных газов

$$V - b = \frac{V}{1 + \frac{b_0}{V} + \frac{5}{8}\left(\frac{b_0}{V}\right)^2 + 0{,}2869\left(\frac{b_0}{V}\right)^3} \quad \text{([11], стр. 722)},$$

находим, что в случае реальных газов теоретическое значение

$$W(d) = 1 + \frac{5}{8}\frac{b_0}{V} + 0{,}2869\left(\frac{b_0}{V}\right)^2.$$

Разумеется, что это выражение, как и само уравнение, может относиться только к умеренно сжатым газам и, конечно, не приложимо к жидкостям.

В качестве примера рассмотрим экспериментальные данные, относящиеся к ртути, приведенные в статье Дебая [2]. Согласно фиг. 4 этой статьи значение первого максимума на кривой «вероятностной функции распределения» равно примерно 2,7 и положение этого максимума от начала $\sim 3{,}3$ Å. Принимая для ртути плотнейшую упаковку ($\varkappa = 12$) и полагая $W(d) \approx 2{,}7$ по формуле (17), получим значение относительного свободного объема 0,125.

Отсюда следует, если принять температуру опыта равной 20°С, значение $b = 12{,}96$ см³/моль.

Исходя из формулы (3), получим формулу

$$d = \sqrt[3]{\frac{b}{\mu N}}, \tag{19}$$

пользуясь которой вычисляем $d = 3{,}13$ Å.

Подставляя это, наряду с $W(d) = 2{,}7$, в формулу (16), получим $P^* = 13\,100$ атм. По формуле (18) при этом получается $P^* = 12\,980$ атм.

Полученные значения термического давления практически совпадают с вычисленным по формуле Дюпре $P^* = T\frac{\alpha}{\beta} = 13\,014$ атм, но оказываются меньшими того, что получается по формуле вязкости Егера,— 17 150 атм.

В случае аргона, исходя из экспериментальных данных, приведенных в виде графика в статье Гингрича [12], относящихся к температуре $T = 84{,}4$°К, имеем $W(d) = 3{,}38$. Плотность аргона при этой температуре равна 1,407 г/см³. На основании этих данных, в предположении плотнейшей упаковки, тем же способом, как и в случае ртути, по формуле (18) получаем $P^* = 2440$ атм и по формуле (16) — 2455 атм.

В то же время по формуле Егера, исходя из значения коэффициента внутреннего трения аргона при рассматриваемой температуре $\eta = 2{,}80 \cdot 10^{-3}$ [13], получается $P^* = 2990$ атм.

Как мы видим, в обоих рассмотренных случаях значение термического ($\sim$ внутреннего) давления, рассчитанное по формуле вязкости Егера, превышает значение, вытекающее из рентгенографических данных. Причина этого, по нашему мнению, может заключаться как в неточности формулы Егера, так и, главное, в неточности экспериментальных рентгенографических данных.

Последнее обстоятельство необходимо всегда иметь в виду при пользовании формулами (16) и (18).

Само собой разумеется, что результаты наших выводов применимы только к одноатомным жидкостям, поскольку кривые распределения для молекулярных жидкостей неизвестны.

ВЫВОДЫ

1. На основе сближения жидкостей с реальными газами выведены формулы, выражающие среднее число столкновений (соударений) молекулы жидкости в функции от «свободного объема» [формула (5)] и в функции от «функции распределения» Принса [формула (13)].

2. Показано, что структура жидкости не является препятствием для применения к жидкостям газокинетических методов.

3. Даны формулы для вычисления внутреннего давления одноатомных жидкостей, исходя из рентгенографических данных.

Поступила
20.I.1953;
после переработки
10.II.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Е. Вайнштейн и Е. А. Порай-Кошиц, Усп. химии, 12, 409, 1943.
2. П. Дебай, Усп. физич. наук, 14, 846, 1934.
3. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей; Изд-во АН СССР, 1945, стр. 99—103.
4. Morell Hildebrand, Journ. Chem. Phys., 225, 1936.
5. И. З. Фишер, Усп. физ. наук, 51, 71, 1953.
6. И. И. Абрикосова, Б. В. Дерягин, ДАН, 90, 1055, 1953.
7. Н. М. Герасимов, Phys. Zs., 29, 575, 1928.
8. Н. М. Герасимов, О коэффициенте внутреннего трения текучего вещества, Публикация Таллинской техн. высшей школы (Эст. ССР), серия А, № 18, апрель 1941.
9. Н. М. Герасимов, Phys. Zs., 34, 387, 1933.
10. Г. М. Панченков, Журн. физ. химии, 24, 1930, 1950.
11. K. Jelinek, Lehrb. d. Phys. Chemie, т. I, 1928, стр. 614, 722.
12. Н. С. Гингрич, Усп. химии, 15, 297, 1946.
13. В. Г. Фастовский, Разделение газовых смесей, ОГИЗ, М.— Л., 1947, стр. 42.

ОБ ОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТИ ХЛОРИСТОГО КРЕМНИЯ В НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Ю. Н. Вольнов

Настоящая работа посвящена изучению равновесия в системах, образуемых хлористым кремнием с этиловым и пропиловым спиртами и ацетоуксусным и малоновым эфирами.

При комнатной температуре хлористый кремний неограниченно смешивается со многими органическими жидкостями: углеводородами, сложными и простыми эфирами, их галогенпроизводными и т. п.; с гидроксилсодержащими соединениями он реагирует с выделением хлористого водорода. Растворимость хлористого кремния в органических жидкостях при низких температурах не изучалась.

Как нами установлено, при весьма медленном приливании и энергичном размешивании и охлаждении (необходимых для предотвращения местных перегревов за счет теплоты растворения) метилового, этилового, пропилового, бутилового или амилового спиртов, ацетоуксусного или малонового эфиров, ацетона, а также некоторых других веществ, к предварительно охлажденному до —70° хлористому кремнию выделения хлористого водорода не наблюдается, а смесь при определенных соотношениях компонентов расслаивается, образуя систему из двух жидких фаз.

Однако изучение изотерм растворимости в системах, образуемых хлористым кремнием с метиловым, бутиловым и амиловым спиртами, затруднено вследствие алкоголиза, идущего с заметной скоростью даже при температурах, близких к точке замерзания хлористого кремния.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Хлористый кремний применялся дважды перегнанный (первый раз над ртутью), т. кип. 57°. Этиловый спирт абсолютировался сначала двукратным настаиванием с окисью кальция, а затем над металлическим кальцием и многократно перегонялся. Нормальный пропиловый спирт абсолютировался, как описано выше. Ацетоуксусный и малоновый эфир дважды перегонялись в вакууме и после перегонки имели константы, приведенные в табл. 1.

Таблица 1

Наименование вещества	Т. кип.		d_4^{20}		n_D	
	Найдено	По лит. данным [2]	Найдено	По лит. данным [2]	Найдено	По лит. данным [2]
Этиловый спирт	78,5°	78,4°	0,7895	0,78945	1,35930 (25°)	1,35941
Пропиловый спирт	97,5°	97,41°	0,8035	0,80358	1,3855 (18°)	1,38543 (20°)
Ацетоуксусный эфир	100° (80 мм)	150° (80 мм)	1,0247	1,02467	1,4198 (20°)	1,41936 (20°)
Малоновый эфир	198,5	198,4	1,0554	1,0553	1,4160 (15°)	1,41589 (16,6°)

Для получения низких температур применялась смесь спирта с твердой углекислотой. В качестве термостата применялся сосуд Дьюара, снабженный мешалкой и теплоизоляцией. Температура поддерживалась с точностью до $\pm 0{,}25°$ добавлением к спирту малых порций твердой углекислоты. Для поддержания температур от 0° и выше применялся водяной термостат. Приготовляемая при энергичном размешивании смесь

отстаивалась в течение 2—4 час. Изучение равновесия велось путем анализа жидких фаз на содержание хлора (по Фольгарду) и кремния (весовым путем в виде SiO_2).

Результаты, полученные нами для системы хлористый кремний — этиловый спирт, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Равновесие в системе хлористый кремний — этиловый спирт

$t°$	Содержание $SiCl_4$ в мол. %		Среднее содержание $SiCl_4$ в мол. %	Примечание
	слой а	слой б		
—70	25,7	99,9	62,8	При — 71° начало кристаллизации
—55	29,8	95,5	62,6	Критич. муть при — 60°
—45	32,5	95,0	63,7	То же » — 50°
—40	34,8	93,7	64,2	» » » — 45°
				При — 38° заметное газовыделение

Построенная по опытным данным кривая равновесия между фазами изображена на рис. 1.

Как видно из графика и данных таблицы, кривые равновесия жидких фаз могли быть изучены лишь для ограниченной области температур, так как уже при — 38° начинается заметное газовыделение (алкоголиз хлористого кремния), а при —71° начинается кристаллизация. Однако полученные данные указывают на увеличение температуры. Для системы хлористый кремний н-пропиловый спирт данные приведены в табл. 3.

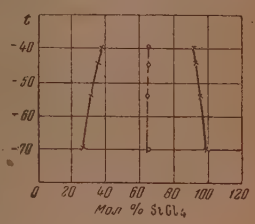


Рис. 1

Построенные по опытным данным отрезки кривой равновесия изображены на рис. 2. Температурный исход кривой, изученный на весьма ограниченном участке (газовыделение при температуре —48°, а кристаллизация при —73°) указывает на увеличение растворимости компонентов системы с увеличением температуры. Цифровой материал, полученный для системы хлористый кремний — ацетоуксусный эфир, приведены в табл. 4.

Таблица 3

$t°$	Содержание $SiCl_4$ в мол. %		Среднее содержание $SiCl_4$ в мол. %	Примечания
	слой а	слой б		
—70	34,2	88,4	56,8	При — 73° кристаллизация
—60	37,8	73,1	55,4	Критич. муть при — 64°
—51	46,6	64,7	55,2	То же » —56°
				При —48° заметное газовыделение

Кривую равновесия для данной системы удалось проследить от —70° (при — 73° кристаллизация) до + 10° (при + 12° газовыделение, явно заметное на границе двух жидких фаз). Как видно из рассмотрения кривой рис. 3, растворимость компонентов системы растет с повышением температуры. Данные, полученные для системы хлористый кремний — малоновый эфир, приведены в табл. 5.

Таблица 4

Равновесие в системе хлористый кремний — ацетоуксусный эфир

$t°$	Содержание $SiCl_4$ в мол. %		Среднее содержание $SiCl_4$ в мол. %	Примечания
	слой а	слой б		
—70	25,6	98,0	61,8	Кристаллизация при —75°
—65	28,0	95,0	61,5	Критич. муть при —68°
—50	29,0	92,3	60,7	То же » —55°
—26	32,5	90,1	61,3	» » » —30°
—10	35,1	88,1	61,6	» » » —14°
+ 2	37,5	86,9	62,2	» » » — 3°
+10	39,0	85,6	61,8	» » » + 6°
				При + 12° газовыделение

Таблица 5

Равновесие в системе хлористый кремний — малоновый эфир

$t°$	Содержание $SiCl_4$ в мол. %		Среднее содержание $SiCl_4$ в мол. %	Примечания
	слой а	слой б		
—70	27,6	98,1	62,8	Кристаллизация при —74°
—60	32,5	95,2	63,8	Критич. муть при —65°
—50	40,0	94,3	67,1	То же » —55°
—40	54,1	91,9	73,0	» » » —44°
—36	66,0	89,4	77,7	» » » —39°
—32	82,0		—	Критическая точка

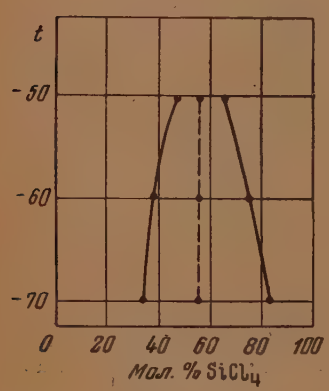


Рис. 2

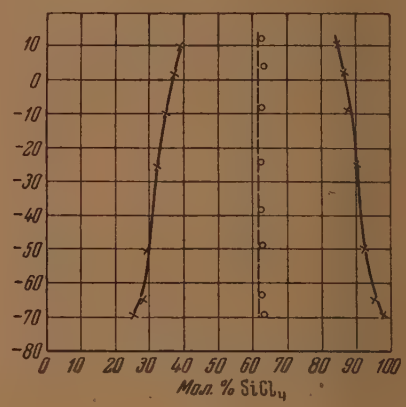


Рис. 3

Кривая равновесия между жидкими фазами (рис. 4) имеет верхнюю критическую точку при —32°. Она своей вершиной смещена в сторону хлористого кремния. Растворимость компонентов системы растет с увеличением температуры*.

* Следует напомнить, что правило прямолинейного диаметра В. Ф. Алексеева относится к графикам, на которых состав выражен весовыми, а не молярными процентами. — *Редакция.*

Из приведенных данных видно, что все четыре изученные системы, образуемые хлористым кремнием с этиловым и пропиловым спиртами, ацетоуксусным и малоновым эфирами, относятся к системам с расслаиванием двух жидких фаз, при этом три из них расслаиваются во всем температурном интервале своего существования.

Система хлористый кремний — малоновый эфир имеет верхнюю критическую точку растворения при —30°. Р. В. Мерцлин [1], рассматривая системы с нижней критической точкой расслаивания, указывает на образование в них определенных соединений между исходными компонентами раствора.

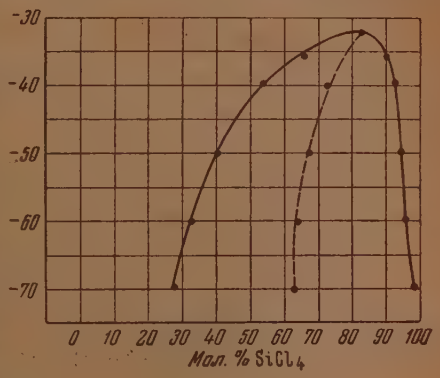


Рис. 4

Рассматривая, с этой точки зрения, изучавшиеся нами системы, мы можем предположить, что в них хлористый кремний образует определенные соединения или сольваты с другими компонентами. Состав верхнего слоя при температурах, близких к температурам кристаллизации хлористого кремния из нижнего слоя, отвечает рациональным соотношениям компонентов: на один моль хлористого кремния — три моля этилового спирта, ацетоуксусного или малонового эфира и два моля пропилового спирта. Кристаллический продукт взаимодействия хлористого кремния с ацетоуксусным эфиром, выделенный нами при длительном вымораживании, отвечает по составу соотношению компонентов 1: 2[3]. Если допустить возможность указанного выше предположения, то расслаивание систем можно связать с малой взаимной растворимостью хлористого кремния и образующихся соединений. С возрастанием температуры диссоциация соединений увеличивается и растворимость растет, что для системы хлористый кремний — малоновый эфир выражается верхней критической точкой равновесия двух жидких фаз.

ВЫВОДЫ

1. Установлено явление расслаивания в двойных системах, образуемых хлористым кремнием с этиловым и пропиловым спиртами и ацетоуксусным и малоновым эфиром.

2. Найдено, что взаимная растворимость двух жидких фаз изученных систем увеличивается с увеличением температуры.

3. Кривая равновесия двух жидких фаз в системе хлористый кремний — малоновый эфир имеет верхнюю критическую точку.

4. Сделаны предположения о физико-химической природе явления расслаивания в изученных системах.

Поступила
29.VI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. В. Мерцлин, Журн. общ. химии, 5, 161, 1935.
2. Beilstein, Handb. org. Chem., Berlin, 1918.
3. Ю. Н. Вольнов, И. Я. Райкина и П. М. Глезер. Сборник статей по общей химии, Изд-во АН СССР, 2, 980, 1953.

ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ПАРОФАЗНОГО НЕПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ БЕНЗОЛА МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

И. И. Иоффе, Я. С. Левин, Е. В. Соколова, И. Г. Кронич и Н. И. Широкова

В настоящем сообщении излагаются результаты исследования кинетики парофазного гомогенного окисления бензола молекулярным кислородом при атмосферном давлении, в области температур и концентраций, при которых в основном происходит превращение бензола в продукты неполного окисления.

В литературе имеется сравнительно немного сообщений по этому вопросу. Кроме данных Бибба и Люкаса [1] о возможности образования фенола при окислении бензола воздухом, содержащим окислы азота, и нескольких сообщений, характеризующих процесс лишь качественно [2], имеются только статьи Барджоина [3] и Дентона, Догерти и Крибла [4]. В статье Барджоина [3] были сообщены данные о кинетике окисления бензола при постоянной температуре и концентрации. Аналитические данные о продуктах реакции недостаточно полны. В статье Дентона [4] излагаются данные об индуцирующем влиянии органических добавок на процесс парофазного окисления бензола. Следует отметить, что это явление было установлено двумя из нас [5] еще в 1948 г., до опубликования работ Дентона, Догерти и Крибла.

Исследование реакции окисления бензола проводилось нами на установках двух типов: статической и проточной. Основные измерения были выполнены на установке, работавшей по проточному методу.

Устройство статической установки показано на рис. 1. Ввиду относительно высокой упругости пара бензола в реакционной смеси значительная часть коммуникаций установки и манометры подогревались до температуры 50°. Уплотнение шлифа между кварцевым реактором и всей системой из-за разъедающего действия бензола на вакуумсмазку осуществлялось ртутным затвором. Шлиф охлаждался в течение всего опыта проточной водой с температурой 70°. Равномерная температура в печи-термостате обеспечивалась вентилятором, создававшим сильную циркуляцию воздуха. Температура реакции измерялась платино-платинородиевой термопарой, прижатой к стенке реактора. Постоянство температуры в печи поддерживалось в пределах 2—3°.

После откачки установки пары бензола вводились в смеситель *5* через кран *13* в количестве, контролируемом по манометру *3*. Затем в смеситель подавался в нужном количестве кислород из баллонов *11* через кран *14*. Смесь паров бензола и кислорода выдерживалась в смесителе *5* при температуре 100° в течение 2 час. и затем через трехходовой кран *10* перепускалась в кварцевый реактор объемом 600 мл, находившийся в печи, нагретой до температуры реакции. После выдержки печь опускалась, и реактор сразу охлаждался до —20° охладительной смесью. При этой температуре измерялось давление в реакторе манометром *9*, и сконденсировавшиеся газы перекачивались ручным ртутным насосом в бюретку газоанализатора.

Продукты окисления вымывались из реактора небольшим количеством спирта и дестиллированной воды. В жидких продуктах реакции в статических опытах определялся фенол колориметрическим методом И. И. Иоффе и Е. В. Соколовой [6]. Поскольку баланс кислорода по всем проведенным опытам сводился достаточно хорошо, можно сделать заключение, что в опытах на статической установке не образовывалось значительного количества иных, кроме фенола, негазообразных кислородсодержащих соединений.

Схема проточной установки дана на рис. 2. Бензол в парообразном состоянии подавался в реактор из дозера. Дозер бензола *1* представлял собой стеклянную колбу емкостью 600—700 мл. Расширенное горло колбы имело два отвода и припаянную воронку с хорошо притертым краном для заливки бензола. К одному отводу был припаян контактный манометр, заполненный ртутью. Другой отвод имел шлиф, в который вставлялся капилляр, расположенный над зеркалом испарения бензола. Нагревание дозера происходило безопасной электропечью, обмотка которой соединялась с реле. Постоян-

ная скорость подачи паров бензола в реактор обеспечивалась автоматически за счет постоянного давления в дозере. Зависимость между давлением и количеством подававшегося в реактор бензола устанавливалась опытным путем. Отклонения при дозировке бензола не превышали ± 1,5% от заданной величины.

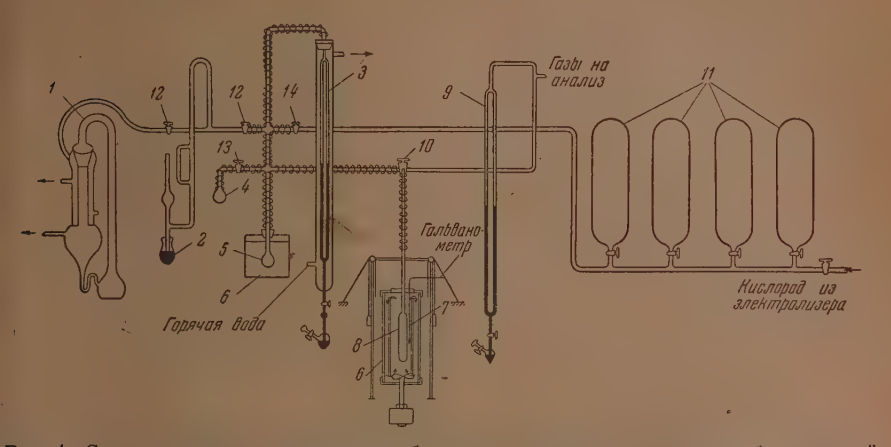


Рис. 1. Схема установки окисления бензола статическим методом. *1* — ртутный насос, *2* — манометр Мак-Леода, *3* — манометр с обогревом, *4* — колба с бензолом, *5* — смеситель, *6* — термостат, *7* — термопара, *8* — реакционный сосуд, *9* — манометр, *10* — трехходовой кран, *11* — кислородные баллоны, *12*, *13* и *14* — краны

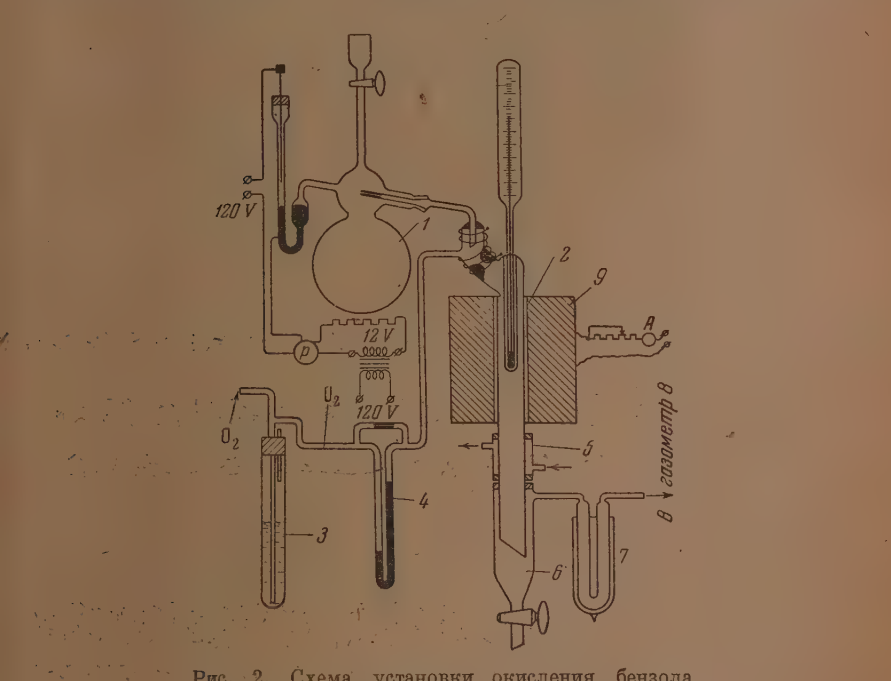


Рис. 2. Схема установки окисления бензола проточным методом

Реактором *2* служила кварцевая трубка объемом от 14 до 100 мл, в верхнюю часть которой подавалась смесь реагентов. Нижняя часть охлаждалась для конденсации продуктов реакции. Специально проделанный расчет показал, что обратная скорость газового потока, вызываемая разностью плотностей горячего и холодного газа, во много меньше скорости газов в трубке, и поэтому явлением перемешивания по высоте трубки

можно было пренебречь. К верхней части реактора под углом 120° припаивался отвод длиной 100 мм и внутренним диаметром 10—12 мм, служивший одновременно подогревателем и смесителем газов. Смеситель нагревался до 250—300°. Кислород для окисления подавался в смеситель из баллона через регулятор давления *3* и реометр *4*. Нагревание реакционной трубки проводилось в печи *9*, сделанной из чугунного блока, имевшей одинаковую температуру по всей длине и обладавшей большой тепловой инерцией. Колебания температуры во время опытов не превышали $\pm 1°$. Контроль температуры реакции производился в центре реакционной трубки кварцевым термометром на 800° с точностью до 1 °.

Продукты реакции, по выходе из реакционной зоны, конденсировались в холодильнике *5* с водяным охлаждением, который представлял собой продолжение реакционной трубки. Жидкие продукты собирались в приемнике *6*, а газообразные, пройдя через U-образную трубку 7, помещенную в сосуде Дьюара с охладительной смесью, частично конденсировались. Несконденсированная часть поступала в газометр с насыщенным раствором поваренной соли уд. вес. 1,2. Конденсат, собравшийся в приемнике и в U-образной трубке, взвешивался и анализировался на содержание фенола и других веществ, как описано далее. Газ, собранный в газометре, после замера его объема, анализировался в газоанализаторе абсорбционного типа.

Для опытов применялся синтетический бензол, полученный декарбоксилированием бензойной кислоты. Бензол перегонялся на колонке (отбиралась фракция, кипящая между 79,5—80,0°) и сушился над металлическим натрием. Полученный бензол имел температуру застывания 5,4—5,5° и коэффициент преломления $n_D^{20} = 1{,}502$, что соответствовало химически чистому бензолу. Кислород и азот для опытов поступали из баллонов. Перед подачей в реактор газы подвергались очистке и сушке последовательно над хлористым кальцием, натронной известью и фосфорным ангидридом.

При опытах на проточной установке фенол в конденсате определялся бромометрически или колориметрически по методу И. И. Иоффе и Е. В. Соколовой. Оба метода давали одинаковые результаты. Хинон идентифицировался и анализировался полярографически.

В первой стадии работы нами были выполнены анализы на присутствие хинона в значительном количестве проведенных опытов. Из всех проделанных анализов следовало, что количество хинона, образующегося при гомогенном окислении бензола, невелико и не превышает 0,1 мол. % от пропущенного через систему бензола и 3—5% от количества прореагировавшего бензола. Поэтому в дальнейшем анализы на хинон не производились. При принятой методике определения «смол» основная часть хинона, благодаря его конденсации с различными продуктами окисления, оставалась в остатке после дестилляции и таким образом учитывалась в общем балансе расхода бензола.

Так как анализ конденсата от ряда опытов показал практическое отсутствие малеинового ангидрида и лишь незначительное содержание формальдегида, то анализ продуктов реакции на содержание указанных соединений не производился.

Количество сконденсированных продуктов, получавшихся при реакции (смол), определялось путем отгонки бензола из навески конденсата на полумикродестилляционной колонке и вычитанием из остатка количества фенола, находившегося в навеске.

Разгонкой с паром и обработкой щелочью было установлено, что так называемая смола в основном состоит из дифенила и соединений, не растворимых в щелочах. Количество дифенила в смоле в различных сериях опытов колебалось от 30 до 50%. Остаток смолы после отделения дифенила имел следующий средний состав: C — от 76,56 до 86,44%; H — от 4,95 до 5,23% и O — от 8,49 до 8,58%, что ближе всего отвечает формулам C_6H_5O и $C_{14}H_{10}O$.

На кривых рис. 3 приведены результаты опытов, проведенных при температурах 520, 574 и 596° на статической установке. Во всех опытах начальное давление бензола составляло 100 мм рт. ст. и давление кислорода 300 мм рт. ст. В этих опытах суммарное превращение бензола рассчитывалось только по количеству образовавшегося фенола и окислов углерода и потому несколько занижено.

На кривых рис. 4 и 5 приведены результаты опытов по окислению бензола кислородом, соотношение реагентов 2 : 1 при температурах

665 — 685° на проточной установке. Окисление проводилось в реакторе объемом 14 мл при скоростях подачи бензола от 13 до 51 г/час и кислорода от 2,2 до 7,7 л/час. Общее превращение бензола подсчитывалось, как сумма превращений его во все вещества. Количество бензола, пошедшего на образование смол, подсчитывалось по среднему содержанию углерода в смолах, определенному в ряде опытов. Баланс по кислороду сходился в пределах 90—95%. Несхождение баланса связано с тем, что не учитывалась вода от окисления водорода, получавшегося в результате пиролиза, а также небольшие количества неидентифицированных продуктов окисления. Баланс по бензолу сходился на 93—97%. Несхождение баланса связано с уносом бензола неконденсирующимися газами. Полного улавливания бензола из хвостовых газов мы не производили. Общего превращения бензола как разности пропущенного и уловленного обратно бензола мы не определяли, так как при малых степенях превращения этот метод дает большие относительные ошибки. Объем газов после реакции составлял не больше 150% от объема пропущенного кислорода. Учитывая, что одновременно шло образование высокомолекулярных соединений (дифенил, смолы), следует считать, что конечный объем

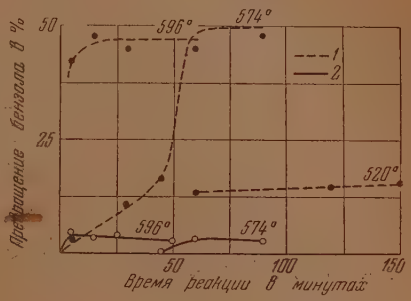


Рис. 3. Кинетические кривые окисления бензола на статической установке. Сплошная линия — превращение бензола в фенол, пунктирная линия — суммарное превращение бензола

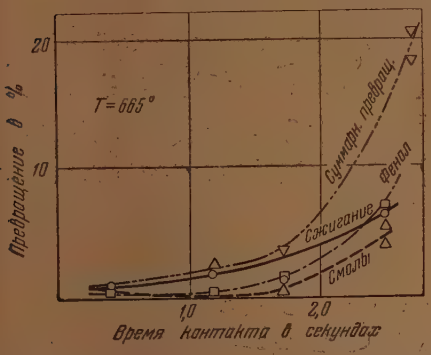


Рис. 4. Окисление бензола на проточной установке при 665°

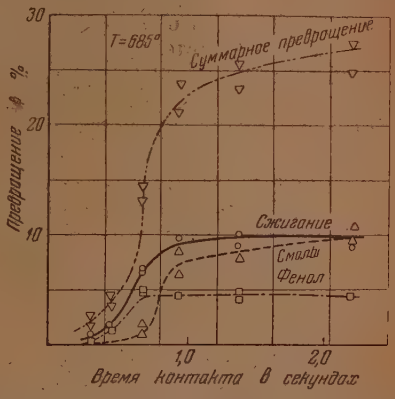


Рис. 5. Окисление бензола на проточной установке при 685°

реакционной смеси не превышал исходного более чем на 8—10%. Поэтому в расчет времени реакции (времени контакта) поправка на увеличение объема реагентов не вносилась.

Рассмотрение кинетических кривых в исследованной нами области, когда окисление протекает в основном до промежуточных продуктов, показывает, что реакция окисления бензола относится к цепным реакциям с вырожденными разветвлениями. Величина суммарного превращения бензола хорошо описывается в начальной стадии реакции уравнением Н. Н. Семенова для реакции с разветвленными цепями:

$$\xi = Ne^{\varphi t},$$

где ξ — суммарная степень превращения бензола; N — константа, t — время реакции; φ — константа, зависящая от температуры.

С целью наглядного сравнения кинетических кривых суммарного превращения бензола при различных температурах проведено изменение масштаба по оси времени для отдельных опытов. Результаты изображены на рис. 6. Логарифмическая анаморфоза кривой суммарного превращения для температуры 685° дана на рис. 7.

На рис. 8 дана кривая температурной зависимости для величины φ/φ_0. Из приведенных данных зависимость φ от абсолютной температуры реакции, для случая неполного окисления бензола при постоянном давлении, имеет вид:

$$\varphi = \text{const}\ e^{-3200/T}.$$

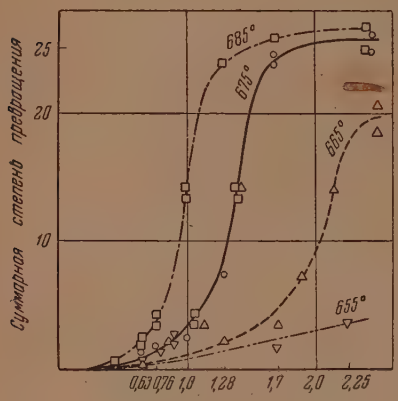


Рис. 6

Полученная величина не сильно отличается от величины, рассчитанной Н. Н. Семеновым по опытам Хиншельвуда для случая полного окисления бензола при постоянном давлении, где

$$\varphi = \text{const}\ e^{-2500/T}.$$

Кинетика реакции за весь период в части суммарного превращения также соответствует уравнению, выведенному Н. Н. Семеновым:

$$\xi = \frac{\xi_{\text{макс}}}{1 + e^{-\varphi\theta}},$$

как это видно из кривой рис. 9, где θ — время до момента, соответствующего половине максимального превращения, а $\xi_{\text{макс}}$ — максимальная степень превращения.

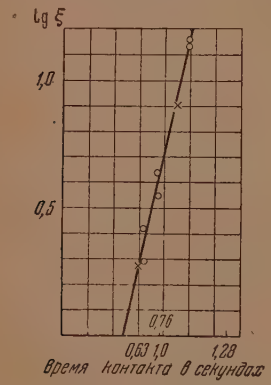


Рис. 7. Логарифмическая анаморфоза кривой суммарного превращения для 685°

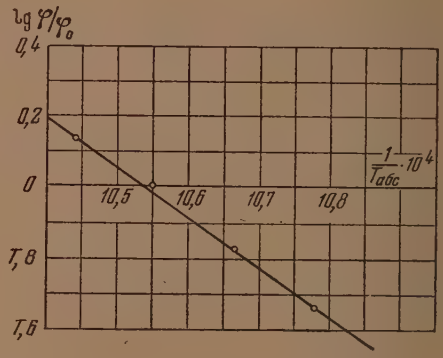


Рис. 8. Кривая температурной зависимости $\lg(\varphi/\varphi_0)$

Анализ продуктов реакции проведенных опытов показывает, что основные соединения, образующиеся при окислении бензола кислородом, можно разбить на четыре группы:

1. Фенол.
2. Различные конденсированные соединения с температурой кипения

выше температуры кипения фенола, включая сюда дифенил (в дальнейшем именуемые «смолы»).

3. Продукты полного окисления бензола — CO и CO_2.

4. Продукты пиролитического распада бензольной молекулы — CH_4, C_2H_4 и C_2H_2, а также водород.

Прочие из исследованных нами соединений получаются в незначительных количествах. Перекисные соединения вообще не были обнаружены.

Количество указанных выше основных продуктов превращения бензола увеличивается с уменьшением скорости газового потока соответственно с увеличением времени реакции. Это увеличение идет для всех групп продуктов параллельно суммарному превращению, и количество этих продуктов достигает максимальной и почти постоянной величины при падении концентрации кислорода ниже определенного минимума, характерного для каждой температуры. При сравнительно высоких степенях превращения бензола количества его, перешедшие в фенол, смолы и окислы углерода (главным образом CO), не сильно отличаются друг от друга и примерно составляют для каждой группы соединений 5—10% от пропущенного или 20—40% от прореагировавшего бензола. Количество образующихся продуктов пиролиза невелико и, как правило, не превышает 2%, считая на пропущенный бензол.

Для суммарного превращения бензола не наблюдается резко выраженного периода индукции. В отношении же фенола это имеет место для температуры 574°, как это видно на рис. 3. На кривых для более высоких температур наблюдается запаздывание в скоростях образования фенола по отношению к скорости сжигания. При более низких температурах, как, например, при температуре 520°, вообще не образуется фенола, хотя реакция прослежена до момента ее полного развития. Расчет показывает, что это явление не может быть связано с принятой методикой анализа, поскольку фенол определяется в значительно меньших концентрациях, чем окислы углерода. По нашему мнению, такая закономерность является следствием влияния на процесс гетерогенной реакции полного окисления бензола, протекающей на стенках сосуда. Так как гетерогенная реакция не имеет индукционного периода и энергия активации ее значительно ниже гомогенной, то влияние гетерогенного сжигания, приводящего к увеличению количества окислов углерода и уменьшению количества фенола, будет особенно заметно при низких температурах и малых временах реакции. Доказательством этого предположения служит также

Таблица 1

Соотношение бензол / кислород	Время достижения предельного превращения в сек.	Предельная суммарная степень превращения бензола в %	Отношение скоростей реакции
	665°		
2:1	2,47	19,5	1,00
3:1	1,27	14,6	1,46
4:1	3,35	9,6	0,43
	675°		
2:1	1,67	25,2	1,0
3:1	1,15	17,2	1,33
4:1	1,85	10,2	0,49

тот факт, что для опытов в проточной системе отношение CO_2/CO в период индукции больше, чем для остального периода реакции.

Зависимость скорости реакции окисления бензола и состава полученных продуктов от соотношения компонентов исходной реакционной смеси представляет существенный теоретический интерес, поскольку указанная зависимость отражает механизм зарождения и обрыва реакционных цепей.

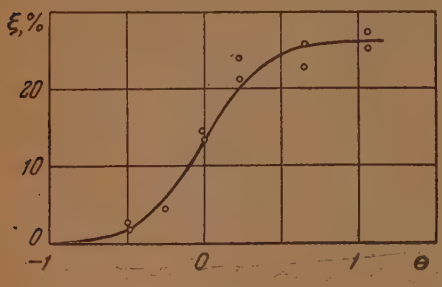


Рис. 9. Кривая зависимости суммарного превращения бензола от времени реакции в координатах $\xi - \theta$

Для изучения влияния отношения бензол : кислород на скорость реакции мы провели на описанной проточной установке серию опытов по окислению четырех реакционных смесей со следующими молярными отношениями бензола к кислороду: 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1 и 4 : 1; далее эта величина обозначается z. Для смеси с $z = 1 : 1$ окисление бензола сопровождается загоранием. Скорость окисления остальных трех смесей проходит через максимум при $z = 3 : 1$, что видно из табл. 1, где приведены величины времени контакта, необходимые для достижения максимальных степеней превращения бензола, после которых скорость реакции практически падает до нуля.

Кинетические кривые реакции для $z = 4 : 1$, представленные на рис. 10, показывают, что в окислительной части реакции сохраняются закономерности, выведенные для соотношения $z = 2:1$. При увеличении времени контакта с момента достижения концентрации кислорода в смеси около 2% начинается чисто пиролитическая реакция конденсации, характеризующаяся ростом превращения бензола только за счет смол, при резком увеличении скорости образования последних. Реакция пиролиза, возможно, катализируется следами кислорода. Эта реакция не принималась во внимание в табл. 1. Как видно из кривой образования фенола, в пиролитическом периоде также уменьшается степень превращения бензола в фенол, что указывает на вовлечение фенола в процессы конденсации.

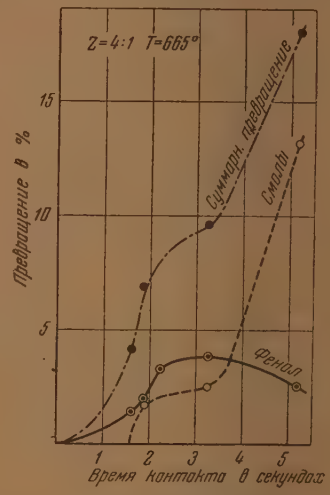


Рис. 10. Окисление бензола на проточной установке при отношении бензол : кислород 4 : 1 и при температуре 665°

Влияние разбавления реакционной смеси азотом изучалось в опытах, проведенных при температурах 665, 675, 685 и 695°. В этих опытах часть кислорода в реакционной смеси была заменена азотом, причем парциальное давление бензола оставалось неизменным. Исходный состав смеси отвечал молярному соотношению бензол : кислород : азот = 4 : 1 : 1. Результаты опытов этой серии для 675° приведены на рис. 11.

Сравнение результатов, указываемых соответствующими кривыми рис. 4, 5 и 11, показывает, что замена части кислорода азотом не меняет как общего характера реакции, так и состава основных получаемых продуктов. Вместе с тем эта замена повышает начальную температуру окисления

и уменьшает скорость реакции. Так, для температуры 675° величина φ уменьшается с 3,8 до 2,5, а для 685° с 5,25 до 4,1, что в среднем дает следующую зависимость величины φ от парциального давления кислорода при постоянном давлении бензола.

$$\varphi = \text{const}\, p_{O_2}^{1/2}\, e^{-\frac{3200}{T}}$$

Влияние поверхности реактора на скорость парофазного окисления бензола в изученных условиях показано на рис. 12; на последнем представ-

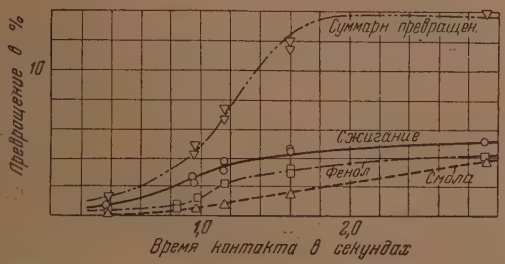


Рис. 11. Окисление бензола на проточной установке смесью кислорода с азотом при 675°

лены кинетические кривые окисления бензола в кварцевом реакторе объемом 100 мл с кварцевой насадкой и без нее при температуре 685°.

Как видно из рис. 12, кварцевая поверхность сильно тормозит как скорость общего окисления бензола, так и скорость образования фенола. Весьма вероятно, что непропорционально малый рост количества фенола при переходе к реакторам большого объема связан с тем, что увеличение диаметра реактора, ухудшая условия теплопередачи, приводит к неизотермическому протеканию процесса в трубке и сжиганию образовавшегося фенола.

Ход кривых на рис. 12 свидетельствует, что при наличии насадки характер реакции меняется, и она не имеет экспоненциального роста скорости во времени. Точно так же меняется состав продуктов реакции, что видно из табл. 2.

Изменение в кинетике реакции для опытов с кварцевой насадкой, уменьшение отношения CO/CO_2 в продуктах реакции и уменьшение выходов продуктов конденсации (смол) для этого случая являются прямым доказательством того факта, что в изученных условиях на кварцевой поверхности имеет место гетерогенная реакция окисления бензола. При этой реакции, повидимому, имеет место полное окисление бензола с образованием больших количеств CO_2, т. е. происходит так называемое беспламенное горение. Реальный процесс окисления бензола в кварцевых или других реакторах, на поверхности которых протекает беспламенное горение, представляет собою суммарный итог объемной и поверхностной реакций. Естественно, в случаях, когда основная цепная реакция окисления бен-

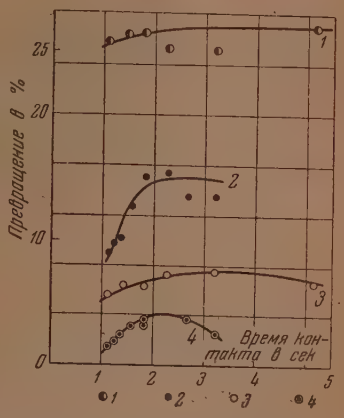


Рис. 12. Влияние кварцевой насадки на окисление бензола в проточной установке при 665°. *1* — суммарное превращение в реакторе без насадки; *2* — превращение в фенол в реакторе без насадки; *3* — суммарное превращение в реакторе с насадкой, *4* — превращение в фенол в реакторе с насадкой

Таблица 2

Соотношение бензол: кислород — 2 : 1. Температура реакции 665°. Объем реактора 100 мл

Время контакта в сек.	Тип реактора	Суммарные превращения бензола в %	Соотношение CO/CO_2 в отходящем газе	Выходы по прореагировавшему бензолу в %			
				Фенол	Окислы углерода	Продукты пиролиза	Смолы
3,2	Без насадки	27,0	15,9	20,7	43,7	5,2	30,4
5,4	» »	25,4	17,3	27,2	43,2	4,3	25,3
9,4	» »	26,4	13,9	28,4	39,4	2,2	30,0
15,2	» »	25,8	13,2	26,0	33,0	6,5	34,5
3,4	С насадкой	9,1	3,7	16,2	69,0	7,6	7,2
4,1	» »	10,1	1,9	23,4	54,0	4,8	17,8
6,3	» »	15,5	2,2	23,2	52,0	2,8	22,0
8,9	» »	13,58	2,2	17,7	51,4	5,1	25,8

зола в объеме замедлена, а именно в период индукции и при малых отношениях объем : поверхность, гетерогенная реакция начинает заметно сказываться на ходе процесса окисления. Вследствие меньших температурных коэффициентов, свойственных гетерогенным реакциям, при понижении температуры доля поверхностной реакции в суммарном процессе окисления увеличивается. В этом случае наполнение реактора насадкой не отражается заметно на скорости процесса в целом, так как торможение объемной реакции и увеличение скорости поверхностной реакции взаимно компенсируются.

ВЫВОДЫ

1. Исследована кинетика окисления бензола молекулярным кислородом в области высоких концентраций углеводорода и относительно низких температур с анализом продуктов реакции.

2. Показано, что в исследованной области кинетика реакции соответствует кинетике вырожденного взрыва и описывается уравнениями Н. Н. Семенова

$$\xi = Ne^{\varphi t}$$

и

$$\xi = \xi_{\text{макс}} \frac{1}{1 + e^{-\varphi\theta}}.$$

3. Установлена зависимость скорости реакции от соотношения бензол: :кислород и от парциального давления кислорода.

4. Установлено тормозящее действие кварцевой поверхности на объемную реакцию окисления бензола.

5. Установлено, что на кварцевой поверхности происходит гетерогенная реакция полного окисления бензола.

Научно-исследовательский институт
органических полупродуктов и красителей
им. К. Е. Ворошилова

Поступила
3. VII. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Bibb, H. Lucas, Ind. Eng. Chem., 21, 635, 1929.
2. R. Fort, C. N. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc. L., A, 127, 218, 1930. E. W. Mardles, Trans. Farad. Soc., 27, 712, 1931.
3. J. H. Bergoine, Proc. Roy. Soc., L., A 175, 339, 1940.
4. W. J. Denton, H. G. Doherty, R. H. Krieble, Ind. Eng. Ch., 42, 777, 1950
5. И. И. Иоффе, Н. И. Широкова, Вестн. АН СССР, № 11, 96, 1948.
6. И. И. Иоффе, Е. В. Соколова, Журн. прикл. химии, 18, 273, 1945.

ИНДУЦИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ БЕНЗОЛА

И. И. Иоффе, Я. С. Левин и И. Г. Кронич

Цепные реакции, как известно, весьма чувствительны к присутствию в реагентах даже незначительных количеств примесей. По отношению к реакции окисления бензола мы также наблюдали это явление. Так, при работе на статической установке, описанной в предыдущем сообщении [1], окисление свободного от тиофена каменноугольного бензола, очищенного серной кислотой и многократным вымораживанием, начиналось при температуре 490°, причем имело место образование фенола. В то же время бензол, полученный декарбоксилированием химически чистой бензойной кислоты, начинал окисляться только при 520°, а образование фенола имело место лишь при 575°. Очевидно, наличие примесей приводит к увеличению числа начальных активных центров реакции, причем их образование протекает при более низкой температуре. По литературным данным, даже в весьма тщательно очищенном каменноугольном бензоле имеются незначительные примеси циклогексана и метилциклогексана [2]. Можно также предполагать, что при самой тщательной очистке каменноугольного бензола в нем остаются следы толуола. Известно, что бензол значительно более стабилен в отношении парофазного окисления, чем его гомологи, до толуола включительно. Окисление парафинов и циклогексана также протекает легче, чем окисление бензола [3]. Таким образом, действие примесей в бензоле связано, очевидно, с индуцированием окисления бензола более легко окисляющимися углеводородами за счет радикалов, в том числе перекисных, образующихся при окислении указанных, менее стабильных в условиях реакции, углеводородов.

Нами были проведены исследования для подтверждения прямыми опытами высказанного предположения об индуцирующем действии на окисление бензола других, кроме бензола, углеводородов. Первая серия опытов имела целью принципиальное выяснение вопроса индукции и круга соединений, пригодных для индуцирования. Об интенсивности окисления бензола судили по количеству образовавшегося фенола. Опыты этой серии проводились в проточной установке, аналогичной описанной в предыдущем сообщении [1], но с подачей бензола с растворенным в нем индуктором из бюретки в верхнюю часть кварцевой реакционной трубки.

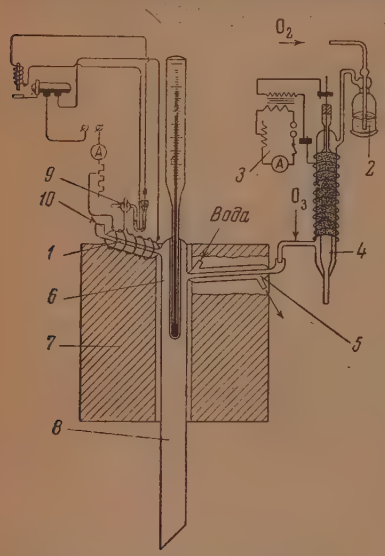
Таблица 1

Соотношение бензол : воздух = 2 : 1. Время контакта 4,5 сек.

Температура реакции, °С	Наименование индуктора	Концентрация индуктора в мол. % от бензола	Степень превращения в фенол в %	Примечание
550	Без добавки	—	0,0	
600	»	—	0,6	
650	»	—	1,36	
550	Тетралин	0,35	0,84	
550	Бензин	0,3	0,35	Концентрация индуктора дана в вес. %
650	»	0,3	1,33	
550	Окись этилена	0,65	0,46	
500	Бром	0,3	1,08	
600	»	0,3	1,40	
650	»	0,3	0,79	

Эта часть трубки служила испарителем бензола и была набита кварцевой насадкой. Температура в испарителе поддерживалась 300° при помощи специального обогрева. Диаметр реакционной трубки равнялся 20 мм. Усредненные данные опытов рассматриваемой серии сведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, результаты исследований полностью подтвердили индуцирующее действие на реакцию окисления бензола гидроароматических и жирных углеводородов. Несколько большую эффективность тетралина можно связать с известными из литературы фактами легкого окисления тетралина и образования им значительного количества перекисей [4]. Круг индуцирующих соединений не ограничивается углеводородами, что является вполне естественным, поскольку эффект индукции обусловлен образованием радикалов. Применение брома в качестве индуктора является примером такого случая, когда начальные активные центры реакции окисления бензола создаются радикалами неперекисного типа.



Установка для окисления бензола озонированным кислородом. *1* — подогреватель бензола; *2* — осушитель кислорода; *3* — трансформатор; *4* — озонатор; *5* — охлаждаемая трубка для подвода озона; *6* — гильза для термометра; *7* — печь; *8* — реакционная трубка; *9* — манометр терморегулятора подогревателя бензола; *10* — бензол из дозировщика бензола

Более подробно было обследовано индуцирующее действие водорода, пропилена и циклогексана. Опыты с добавкой водорода показали, что он не оказывает индуцирующего действия. Средние результаты опытов с пропиленом и циклогексаном приведены ниже в табл. 2. Для сравнения приведены результаты опытов, проведенных в тех же условиях с синтетическим бензолом. Работа проводилась на проточной установке, причем пропилен смешивался с кислородом, служившим окислителем, а циклогексан добавлялся в дозировщик бензола, так как при малой разнице в точках кипения бензола и циклогексана (менее 1°) при однократном выкипании смесь практически не меняла своего состава. Контрольные опыты показали отсутствие фенола в продуктах окисления циклогексана.

Из таблицы видно, что добавка пропилена и, особенно, циклогексана снижает, по сравнению с химически чистым бензолом, температуру окисления последнего на 50—90° при сохранении, в основном, степени превращения бензола в фенол и прочие продукты окисления. Добавление индукторов к реакционной смеси не увеличивает, а иногда понижает долю фенола в продуктах окисления бензола. Причины такого действия индукторов будут рассмотрены нами в следующем сообщении вместе с другими вопросами механизма реакции.

В свете изложенных данных по индуцированию реакции окисления бензола, а также исходя из исследования, проведенного одним из нас совместно с Л. И. Авраменко и Р. В. Лоренцо по окислению бензола атомарным кислородом [5], можно было ожидать индуцирующего действия озона при добавке его в реакционную смесь.

Исследования с озонированным кислородом проводились на установке, представленной на рисунке. Как видно из рисунка, установка в принципе не отличалась от проточной установки, принятой нами для предыдущих исследований. Отличия состояли, во-первых, в том, что кислород или воздух перед реактором проходили через озонатор и поступали в реактор че-

Таблица 2

Объем реактора 14 мл. Соотношение бензол : кислород = 2 : 1

Наименование индуктора	Конц. индуктора в мол. % от бензола	Температура реакции, °С	Время контакта в сек.	Суммарное превращение в %	Превращение в фенол в %	Выход фенола в %	Примечание
Без индуктора	—	655	2,48	3,60	0,88	24,4	
»	—	665	2,48	18,7	6,8	35,5	
Пропилен	7,5	615	2,55	21,5	4,75	22,1	
»	7,5	625	1,25	20,2	3,6	17,8	
»	7,5	625	2,55	22,6	4,43	19,6	
»	7,5	645	1,25	22,4	3,84	17,0	
Циклогексан	3,0	570	2,55	14,7	3,63	24,8	Выходы суммарно по бензолу и циклогексану
»	3,0	590	2,55	21,0	5,36	25,4	
»	3,0	600	2,55	22,9	5,46	23,6	

Таблица 3

Объем реактора 30 мл

Температура, °С	Время контакта	Окислитель	Содержание O_2 в мол. % от окислителя	Суммарная степень превращения бензола в %	Выходы в %			
					Фенол	Окислы углерода	Продукты пиролиза	Смолы
Соотношение бензол : окислитель = 2 : 1								
600	1,2	Кислород	0,0	7,5	6,7	29,4	8,4	55,5
600	1,2	То же	4,2	4,3	20,6	45,0	5,6	28,8
580	1,2	»	4,2	12,3	21,2	39,2	0,4	39,2
550	1,2	»	4,2		Следы не определялись			
640	3,4	»	0,0	6,7	13,3	74,0	5,15	7,65
630	3,4	»	2,7		Следы не определялись			
665	1,5	Воздух	0,0	10,7	18,8	17,5	—	64
665	1,5	»	2,7	14,7	16,4	12,4	3,7	67,5
Соотношение бензол : окислитель = 4 : 1								
600	1,2	Кислород	4,2	19,2	16,7	19,7	1,1	62,5
620	1,8	То же	4,2	16,2	24,6	21,6	1,3	52,5

рез охлаждаемый водой патрубок, чтобы избежать разложения озона, а, во-вторых, в том, что бензол в реактор поступал через нагретый до температуры 600° подогреватель. Результаты опытов с озонированным кислородом и воздухом приведены в табл. 3

Из данных таблицы видно, что добавка озона, как это и следовало ожидать, ускоряет процесс окисления бензола и не меняет состава продуктов окисления. Однако эффект действия озона невелик, начальная температура окисления снижается незначительно, и реакция в присутствии озона продолжает иметь значительный температурный коэффициент. Это свидетельствует о том, что в условиях проведенных опытов разложение основной массы озона и рекомбинация образовавшихся атомов кислорода происходят до поступления озона в зону реакции. Механизм действия

озона, очевидно, сводится к образованию в реакционной системе активных центров при более низкой температуре, чем это происходит в обычных условиях за счет пиролитического распада бензола. В дальнейшем развитие цепей идет по механизму, не отличающемуся от хода реакции в отсутствие озона.

ВЫВОДЫ

Введение в смесь бензола с молекулярным кислородом (воздухом) неароматических углеводородов или других легко образующих радикалы веществ (индукторов) вызывает понижение температуры окисления бензола при сохранении состава продуктов окисления. Аналогичное действие оказывает добавка к реакционной смеси озона.

Институт органических полупродуктов и красителей
им. К. Е. Ворошилова
Москва

Поступила
25.VII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Иоффе, Я. С. Левин, Е. В. Соколова, И. Г. Кронич, Н. И. Широкова, Журн. физ. химии, 28, 1386, 1954.
2. Anderson, Engelder, Ind. Eng. Chem., 37, 541, 1945.
3. Day, Pease, Journ. Amer. Chem. Soc., 63, 1912, 1941.
4. С. С. Медведев, Проблемы кинетики и катализа, 4, 28, 1940.
5. Л. И. Авраменко, И. И. Иоффе, Р. В. Лоренцо, ДАН, 56, 1111, 1949.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ АССОЦИАЦИЙ И ЭНЕРГИИ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ В СПИРТАХ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Б. Я. Левин

Многочисленные спектроскопические исследования водородной связи, известные в настоящее время [1], показывают, что присутствие в веществе гидроксильных групп обнаруживается по двум характерным полосам поглощения в инфракрасной области спектра. В области первого обертона одна из этих полос, лежащая вблизи 1,4 μ, соответствует гидроксильным группам, не включенным в водородную связь; другая, более размытая, со слабым максимумом при 1,55—1,6 μ отвечает ОН-группам, взаимодействующим между собой при посредстве сил водородной связи.

В последние годы изучению межмолекулярного взаимодействия этого типа уделялось большое внимание, так как было обнаружено, что ряд физико-химических процессов в веществах, например, переход из твердого в стеклообразное состояние [2,3], адсорбция газов на стекле [4] и др., в значительной мере обусловлен силами водородной связи.

В данной работе мы поставили перед собой задачу количественного определения концентрации гидроксильных групп спиртов, включенных в водородную связь, и вычисления энергии этой связи.

С этой целью изучались инфракрасные спектры поглощения ряда спиртов и их растворов в четыреххлористом углероде при помощи двойного кварцевого монохроматора [2]. Толщина кювет для получения оптических плотностей с минимальной погрешностью [5] менялась от 0,083 см для чистых спиртов до 6,88 см для разбавленных растворов. Ширина щелей монохроматора равнялась 0,08 мм.

Исследуемые вещества тщательно обезвоживались и перегонялись. Низшие спирты сушились металлическим натрием, а четыреххлористый углерод и высшие спирты — прокаленным сернокислым магнием.

На рис. 1 показаны спектры поглощения 15 и 7,5% растворов н-бутилового спирта в четыреххлористом углероде. Толщины кювет подобраны так, чтобы оптические плотности взятых растворов были одинаковы. Действительно, как видно из рис. 1, спектры поглощения полностью совпадают в областях, не связанных с колебанием ОН-групп. В интервале 1,4—1,65 μ наблюдается резкое расхождение в спектрах поглощения этих растворов; поглощение с максимумом около 1,58 μ, отвечающее колебаниям «связанных» ОН-групп, заметно уменьшено в растворе меньшей концентрации, в то время как поглощение при 1,41 μ, соответствующее «свободным» гидроксилам, увеличено. Такое перераспределение интенсивностей полос поглощения, отвечающих «свободным» и «связанным» ОН группам, обусловлено частичной диссоциацией в растворе ассоциированных при посредстве водородных связей комплексов; степень диссоциации увеличивается с разбавлением.

Трудность количественного определения соотношения между концентрациями одиночных и ассоциированных молекул спирта заключается в наличии двух неизвестных в уравнении Ламберта — Беера, а именно, коэффициента поглощения ε и истинной концентрации «свободных» гидроксилов n.

Действительно, если рассматривать поглощение при $\lambda = 1{,}41\ \mu$, то n в уравнении $I = I_0 e^{-\varepsilon n d}$ есть концентрация «свободных» гидроксилов. Значение n неизвестно, так как неизвестна степень диссоциации связанных водородной связью молекул спирта

$$\alpha = n / c, \qquad (1)$$

где c — общая концентрация спирта.

Подставив в уравнение Ламберта — Беера значение n из (1), получим выражение для оптической плотности при $1{,}41\mu$:

$$D = \ln \frac{I_0}{I} = \varepsilon \alpha c d.$$

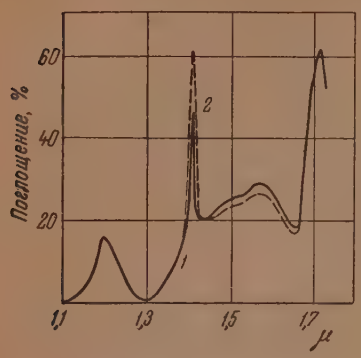


Рис. 1. Спектры поглощения растворов н-бутилового спирта в четыреххлористом углероде. *1* — концентрация 15%, толщина 0,5 см; *2*—концентрация 7,5%, толщина 1 см

Измеряя оптическую плотность в максимуме поглощения «свободных» OH групп, при выбранной толщине слоя d исследуемого спирта, можно определить значение произведения $\varepsilon\alpha = D / cd$ для раствора данной концентрации.

Как видно из рис. 2, зависимость $\varepsilon\alpha = f(c)$ выражается для небольших концентраций раствора пропилового спирта в четыреххлористом углероде прямой линией. При $c \to 0$ $\alpha \to 1$ и отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, дает молярный коэффициент поглощения «свободных» гидроксильных групп н-пропилового спирта. Определение молярных коэф-

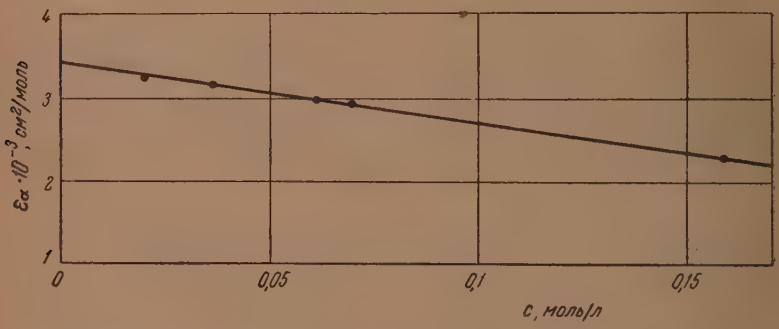


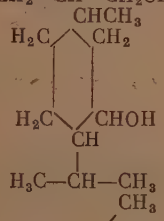
Рис. 2. Определение молярного коэффициента поглощения н-пропилового спирта

фициентов поглощения ε этилового и н-бутилового спиртов показано на рис. 3 и 4.

Подобным путем были определены значения ε для ряда спиртов. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Данные табл. 1 показывают, что молярный коэффициент поглощения в исследованных спиртах, сильно различающихся по составу и строению, в пределах 5% не отличается от величины $3{,}4 \cdot 10^3$ см²/моль. Только для триметилкарбинола отклонение достигает 10,5%. При помощи указанной выше методики была определена доля «свободных» гидроксилов $\alpha = D / \varepsilon c d$ при различных концентрациях этилового и н-пропилового спиртов в четыреххлористом углероде (рис. 5, 6).

Таблица 1

Наименование спирта	Формула	$\varepsilon \frac{см^2}{моль} \cdot 10^{-3}$
Метиловый	CH_3OH	3,48
Этиловый	C_2H_5OH	3,37
н-Пропиловый	C_3H_7OH	3,4
н-Бутиловый	C_4H_9OH	3,42
н-Октиловый	$CH_3(CH_2)_6CH_2OH$	3,42
Вторичный пропиловый	$CH_3—CHOH—CH_3$	3,31
Аллиловый	$CH_2=CH—CH_2OH$	3,25
Ментол		3,4
Третичный бутиловый	$H_3C—C(CH_3)_2—OH$	3,04

При определении α спектроскопическим путем имели место следующие допущения:

1. Было предположено, что коэффициент поглощения ε не зависит от концентрации; кажущееся отступление от закона $I = I_0 e^{-\varepsilon n d}$ для области, соответствующей колебаниям свободных гидроксилов, которое обнаруживается при использовании в качестве n общей концентрации, вызвано изменением α с концентрацией.

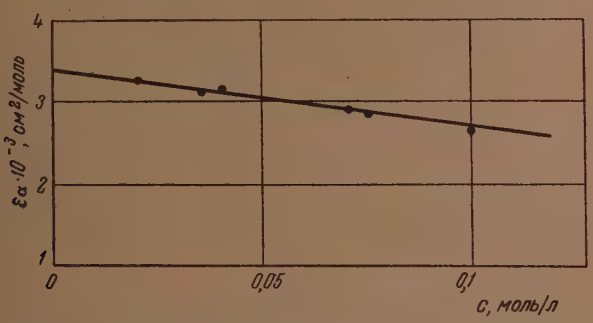


Рис. 3. Определение молярного коэффициента поглощения этилового спирта

2. Использовался не интегральный коэффициент поглощения, а коэффициент поглощения в максимуме, что является известным приближением.

3. Не учитывалось влияние соседней полосы «связанных» гидроксилов.

Все это могло вызвать сомнение в правильности приведенных величин, поэтому хотелось сопоставить их с данными, полученными другими методами.

Нам удалось найти в литературе [6] значения α, найденные путем определения теплот смешения растворов спиртов с гексаном*. Как видно из рис. 5, 6, спектроскопические данные находятся в удовлетворительном согласии с непосредственным калориметрическим определением. Отсюда следует, что исходные допущения правильны.

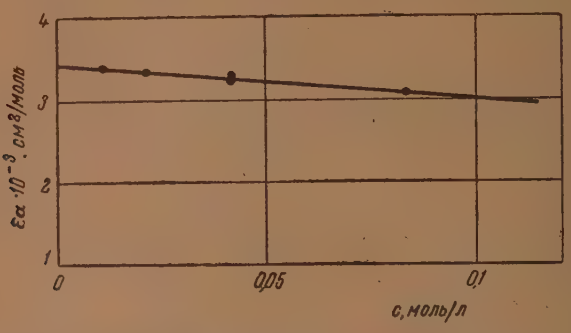


Рис. 4. Определение молярного коэффициента поглощения н-бутилового спирта

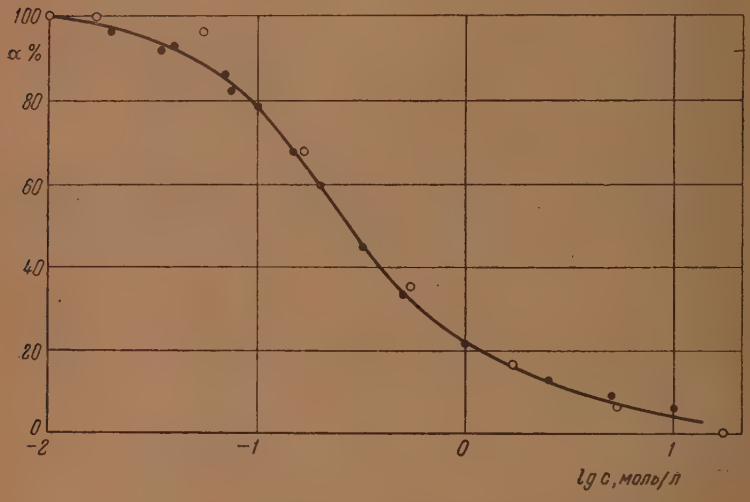


Рис. 5. Зависимость относительной концентрации «свободных» молекул этилового спирта от логарифма концентрации раствора спирта в четыреххлористом углероде. ○ — литературные данные из измерения теплот смешения

Вывод об отсутствии влияния наложения соседней полосы согласуется с заключением Мекке [7], который применил аналогичную методику для определения доли «свободных» гидроксилов фенола. Значения α, по-

* Из сопоставления данных о взаимодействии различных веществ с циклогексаном и четыреххлористым углеродом [7], с одной стороны, и циклогексаном и гексаном [6],—с другой, можно заключить, что как гексан, так и четыреххлористый углерод сами по себе одинаково слабо взаимодействуют со спиртами. Поэтому можно считать, что диссоциация спиртов в гексане и четыреххлористом углероде происходит одинаково. Следовательно, наши данные, относящиеся к растворам спиртов и четыреххлористом углероде, могут быть сопоставлены с результатами тепловых измерений, произведенных с растворами спиртов в гексане.

лученные им из спектров как в области основных колебаний OH группы, так и на обертонах, практически одинаковы, несмотря на различное наложение полосы «связанных» гидроксилов в разных областях спектра.

Таким образом, пользуясь вычисленным коэффициентом поглощения ε, мы можем определить α, а также истинную концентрацию «свободных» гидроксилов $n = D / \varepsilon d$ в растворе спирта заданной концентрации.

Область спектра, соответствующая колебаниям связанных водородной связью гидроксилов, менее удобна для аналитических целей. Для точ-

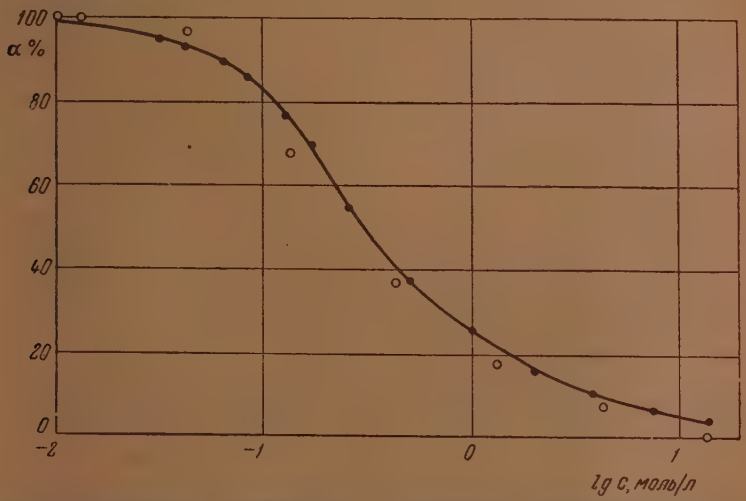


Рис. 6. Зависимость относительной концентрации «свободных» молекул н-пропилового спирта от логарифма концентрации раствора спирта в четыреххлористом углероде. ○ — литературные данные из измерения теплот смешения

ного анализа этой сложной, не вполне симметричной полосы нужно знать интегральное поглощение. Применение коэффициента поглощения, рассчитанного по максимуму поглощения при 1,58 μ, не может поэтому претендовать на большую точность.

Однако попытаемся, исходя из максимума при 1,58 μ, определить истинную концентрацию «связанных» гидроксилов s, чтобы посмотреть, насколько сумма вычисленных величин n и s совпадает с действительно взятой общей концентрацией c. Это равносильно сопоставлению коэффициентов поглощения «связанных» гидроксилов ε', вычисленных двумя способами: 1) по максимуму поглощения «связанных» гидроксилов в спектрах чистых спиртов; 2) по максимумам поглощения «свободных» и «связанных» гидроксилов в спектрах растворов спиртов в четыреххлористом углероде.

В первом случае можно пренебречь небольшим количеством «свободных» гидроксилов и рассматривать все имеющиеся в чистых спиртах OH-группы как «связанные».

Тогда $\varepsilon' = D' / cd$, где D' — оптическая плотность в максимуме поглощения «связанных» гидроксилов. В табл. 2 приведены значения молярных коэффициентов поглощения ε' из спектров чистых спиртов.

Во втором случае, представляя концентрацию «связанных» гидроксилов s как разность между общей концентрацией c и концентрацией свободных гидроксилов n, имеем

$$\varepsilon' = \frac{D'}{(c-n)\,d} = \frac{D'}{cd - nd},$$

Таблица 2

Чистые спирты

Наименование спирта	Концентрация, моль/л	$\varepsilon' \frac{см^2}{моль} \cdot 10^{-3}$
Метиловый	24,8	0,38
н-Пропиловый	13,38	0,38
Аллиловый	14,75	0,35
н-Бутиловый	11,11	0,38
н-Октиловый	6,38	0,38
н-Нониловый	5,65	0,38

но $n = \frac{D}{\varepsilon d}$, тогда

$$\varepsilon' = \frac{D' \varepsilon}{c\varepsilon d - D}.$$

Значения вычисленных таким путем молярных коэффициентов поглощения ε' помещены в табл. 3.

Таблица 3

Растворы

Наименование вещества	Концентрация моль/л	$\varepsilon' \frac{см^2}{моль} \cdot 10^{-3}$
Этиловый спирт	0,5	0,345
» »	0,52	0,36
» »	1,0	0,36
» »	1,01	0,34
» »	2,5	0,37
» »	5	0,36
» »	10	0,37
н-Октиловый спирт	0,29	0,37
» »	0,56	0,375
Фенол	0,51	0,37
»	0,62	0,375
»	0,75	0,36

Из сопоставления табл. 2 и 3 видно, что молярный коэффициент поглощения «связанных» гидроксилов практически не меняется с изменением концентраций спирта в широких пределах и с точностью около 10% сохраняется постоянным для ряда спиртов, включая сюда и фенол. Близость значений ε' в табл. 2 и 3 показывает, что при изучении концентрационной зависимости спектров можно пользоваться коэффициентом поглощения «связанных» гидроксилов, вычисленным по максимуму. Приведенные расчеты коэффициентов ε и ε' относятся к комнатной температуре.

Обратимся теперь к температурной зависимости спектров.

На рис. 7 и 8 изображены спектры поглощения н-пропилового и н-бутилового спиртов при различных температурах. Так же как и в случае уменьшения концентрации раствора, с увеличением температуры

уменьшается поглощение полосы «связанных» гидроксилов. Диссоциация, вызванная повышением температуры, приводит к увеличению концентрации «свободных» гидроксилов, что обнаруживается в возрастании поглощения при 1,41 μ.

В отличие от концентрационной зависимости спектров здесь заметно меняется форма полосы поглощения «связанных» гидроксилов. Поэтому применение коэффициента поглощения «связанных» гидроксилов, опреде-

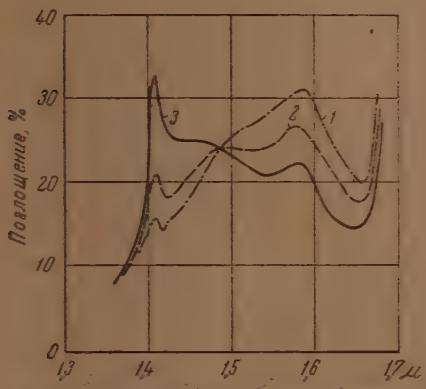


Рис. 7. Спектры поглощения н-пропилового спирта. *1* — 20° С; *2* — 50° С; *3* — 95° С; толщина слоя 0,083 см

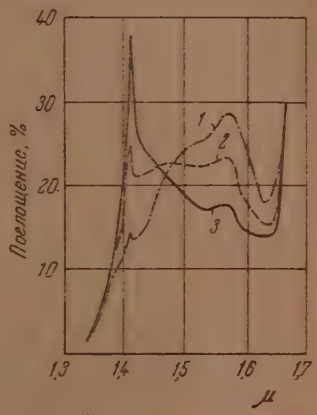


Рис. 8. Спектры поглощения н-бутилового спирта. *1* — 18°С; *2* — 61°С; *3* — 104°С; толщина слоя 0,083 см

ленного по максимуму поглощения 1,58 μ, при исследовании температурной зависимости спектров возможно лишь для приближенной оценки, в случае отсутствия более точной методики [2].

Для количественного определения изменения концентрации водородных связей с температурой ограничимся изучением полосы поглощения с максимумом при 1,41 μ, поскольку форма этой полосы не меняется с изменением не только концентрации, но и температуры. Нами были сняты спектры растворов различных концентраций н-пропилового и н-бутилового спиртов при температуре 50° С. Подобно тому как это делалось при комнатной температуре, был определен коэффициент ε при —50° С. Оказалось, что численное значение его не изменилось. Коэффициент поглощения ε таким образом, не зависит не только от концентрации, но и от температуры. Следовательно, его можно использовать для вычисления абсолютного значения концентрации «свободных» гидроксилов спиртов при различных температурах.

На рис. 9 показана зависимость относительной концентрации «свободных» гидроксилов н-пропилового и н-бутилового спиртов от температуры, вычисленная с применением молярного коэффициента поглощения $3{,}4 \cdot 10^3$ см²/моль. Из этих данных можно определить энергию водородной связи.

Рассмотрим обратимую реакцию диссоциации водородной связи:

$$\mathrm{ROH} \ldots \mathrm{HOR} \rightarrow 2\mathrm{ROH}.$$

Константа равновесия этой реакции $K = n^2/s$ может быть найдена при различных температурах, так как $n = D/\varepsilon d$, а $s = c - n$.

Если откладывать логарифм константы равновесия как функцию обратной абсолютной температуры, то согласно уравнению $K = Ae^{-U/RT}$ получается прямая, наклон которой позволяет определить энергию водо-

родной связи U. Такая зависимость для н-пропилового и н-бутилового спиртов показана на рис. 10.

Энергия водородной связи этих спиртов мало отличается и равна

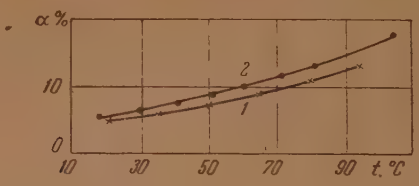


Рис. 9. Относительная концентрация «свободных» молекул. *1* — н-пропилового и *2* — н-бутилового спиртов при различных температурах

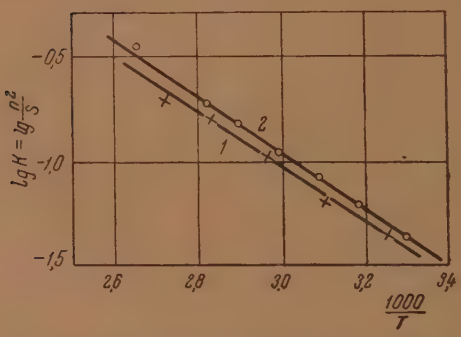


Рис. 10. Зависимость логарифма константы равновесия реакции диссоциации водородной связи: *1* — н-пропилового и *2* —н-бутилового спиртов, от обратной абсолютной температуры

6000 кал/моль. Из тепловых же измерений [6] соответствующая величина равна 5500 кал/моль.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить благодарность проф. С. Н. Журкову за руководство данной работой.

ВЫВОДЫ

1. Определен молярный коэффициент поглощения в максимуме поглощения, соответствующем колебаниям «свободных» гидроксилов для бесконечно разбавленных растворов различных спиртов в четыреххлористом углероде. Численное значение его для восьми спиртов оказалось одно и то же с точностью до 5%.

2. На основании предположения о независимости молярного коэффициента поглощения от концентрации определена степень диссоциации связанных водородной связью гидроксилов этилового и н-пропилового спиртов при различных концентрациях этих спиртов в растворе четыреххлористого углерода.

3. Вычисленные значения коэффициента поглощения «связанных» гидроксилов по максимуму широкой полосы, соответствующему колебаниям связанных водородной связью гидроксилов, для ряда чистых спиртов и их растворов в четыреххлористом углероде оказались весьма близкими.

Повидимому, общая конфигурация молекулы существенно не сказывается на интенсивности полосы «связанных» гидроксилов.

4. Показано, что в пределах температур от комнатной до $+50°C$ коэффициент поглощения «свободных» гидроксилов не зависит от температуры.

5. Вычислена величина энергии водородной связи н-пропилового и н-бутилового спиртов.

6. Определенные значения степени диссоциации и энергии водородной связи согласуются с соответствующими данными, полученными методом тепловых измерений. Этим подтверждается сделанное предположение о независимости ε от концентрации и оправдывается возможность использования для аналитических целей поглощения в максимуме вместо интегрального. Видно также, что в данном случае можно не учитывать влияния наложения соседней полосы поглощения.

Ленинградский физико-технический институт

Поступила 21. VII. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Батуев, Успехи химии, 10, 416, 1941.
2. С. Н. Журков и Б. Я. Левин, ДАН, 72, 269, 1950.
3. Е. Ф. Гросс и Я. М. Рыскин, Сборник, посвященный семидесятилетию академика А. Ф. Иоффе, Изд-во АН СССР, 1950, стр. 249.
4. Н. Г. Ярославский и А. В. Карякин, ДАН, 85, 1103, 1952.
5. В. М. Чулановский, Введение в молекулярный спектральный анализ, Гостехтеоретич. изд-во, 1950.
6. K. Z. Wolf, H. Puhlke, K. Wehage, Zs. phys. Chem. B, 28, 1, 1935.
7. R. Mecke, Duscuss. Farad. Soc., № 9, 161, 1950.

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ЧЕТВЕРТИЧНОЙ АММОНИЕВОЙ СОЛИ ИЗ ГАЗООБРАЗНЫХ КОМПОНЕНТОВ

Ф. А. Петрачков

В кинетике реакций образования четвертичных аммониевых солей из третичных аминов и галоидных алкилов в различных растворителях (реакции Н. А. Меншуткина), как правило, всегда наблюдались малые стерические факторы (10^{-3} — 10^{-6}). В связи с этим интересно было исследовать кинетику реакций данного типа в газовой фазе.

Мельвин-Хьюз и Гиншельвуд [1] исследовали скорость реакции между газообразными триэтиламином и иодистым этилом при 140,6° С. Опыты были плохо воспроизводимы, и авторы сделали лишь тот вывод, что реакция гетерогенна. А. Т. Гладышев и Я. К. Сыркин [2], применив более совершенную методику, изучали кинетику реакции между газообразными триэтиламином и иодистым метилом при 20, 40 и 60° С. Они нашли, что реакция гетерогенна и протекает по уравнению второго порядка. Опыты в сосуде, стенки которого покрыты твердой солью продукта реакции, идут с воспроизводимыми константами скорости. Кажущаяся энергия активации отрицательна (—1450 кал). Расчет удельной скорости в адсорбционном слое, сделанный авторами, показывает, что реакция идет с очень малым стерическим фактором (10^{-8}). Таким образом малый стерический фактор не является специфичным для кинетики в растворе, а характерен для этого типа реакций вообще. Указанные авторы сделали попытку оценить величину стерического фактора с точки зрения метода переходного состояния. При этом они воспользовались формулой М. И. Темкина [3] для скорости гетерогенной газовой реакции. Однако расчеты их имеют ряд неточностей, на которые позднее указал М. И. Темкин [4] (например, неправильное отождествление функций распределения и вероятностей при расчете энтропии переходного состояния).

Кроме того, А. Т. Гладышев и Я. К. Сыркин при расчете функций распределения исходили из предположения, что $h\nu \gg kT$, что является в данных условиях грубым приближением. При сравнении энтропии переходного состояния реакции с энтропией продукта реакции последнюю они оценивали также приближенно.

В настоящей работе дается более строгий расчет предэкспонента в уравнении константы скорости с учетом недостатков работы вышеуказанных авторов. Нами изучена реакция

$$(CH_3)_3N_{газ} + CH_3J_{газ} = (CH_3)_4NJ_{тв}$$

при температурах 22,1; 50 и 103°С. Эта реакция гетерогенна. На поверхности продукта реакции она протекает по бимолекулярному закону. Энтропия соли $(CH_3)_4NJ_{тв}$ была определена экспериментально [5], поэтому мы имели возможность сравнить вычисленную из кинетических данных энтропию переходного состояния с энтропией продукта реакции и оценить правильность принятых при расчете допущений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы

Иодистый метил синтезировался по реакции между иодом, фосфором и метиловым спиртом [6], причем фосфор применялся в виде смеси равных количеств красного и желтого фосфора. Полученный препарат очищался перегонкой с дефлегматором и имел температуру кипения $t_{746\ мм} = 41{,}5 - 42{,}0°$ С.

Триметиламин получался действием концентрированного раствора щелочи на солянокислый триметиламин. Отсутствие хлористого аммония и солянокислого моно-

метиламина в имевшемся солянокислом триметиламине (химически чистый, Главмедснаба) устанавливалось тем, что последний целиком растворялся в хлороформе [7]. Для удаления возможных незначительных примесей диметиламина мы воспользовались методом Б. А. Порай-Кошица разделения первичных, вторичных и третичных аминов при помощи фталевого ангидрида [8].

Получаемый газообразный амин, после того как он проходил осушительные колонки с натронной известью и едким кали, пропускался через третью колонку с фталевым ангидридом, где диметиламин полностью задерживался, в то время как триметиламин свободно проходил при открытом кране 7 в предварительно эвакуированный резервуар *Е*, служащий для хранения газа (рис. 1).

Методика проведения опытов

Кинетические измерения мы производили по методике, применявшейся в цитированной выше работе [2], но с некоторыми изменениями. Скорость реакции определялась по уменьшению давления, ибо в результате реакции из двух газообразных компонентов образуется твердое вещество.

Схема установки показана на рисунке.

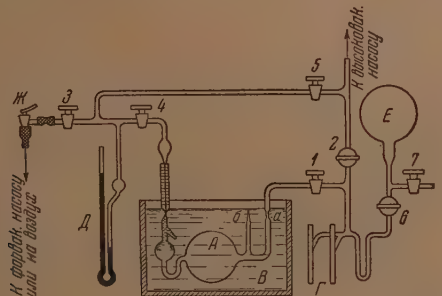


Схема установки. *А* — реакционный сосуд; *Б* — мембранный манометр; *В* — термостат; *Г* — трубки для ввода реагентов; *Д* — ртутный манометр; *Е* — сосуд с газообразным триметиламином; *Ж* — редукционный вентиль; *1—7* краны

Перед опытом производилась откачка до 10^{-5} мм рт. ст. При закрытых кранах *1*, *2* и *6* вскрывалась одна из трубок *Г* и в нее вносилось пипеткой 1—2 мл жидкого иодистого метила; затем эта трубка запаивалась, после чего под трубку с реагентом подставлялся дьюаровский сосуд с жидким воздухом и производилась откачка. Для более полного удаления воздуха применялось трехкратное вымораживание реагента с откачкой до высокого вакуума и последующим оттаиванием. После окончательного вымораживания и откачки кран *2* закрывался, дьюар отставлялся из-под трубки с реагентом, и открывался кран *1*. При этом вещество испарялось и попадало в предварительно эвакуированный реакционный сосуд *А*. Одновременно через редукционный вентиль *Ж* и краны *3* и *4* впускался воздух для приведения жидкости в капилляре мембранного манометра *Б*, служащего нуль-инструментом, до нулевого уровня. После впуска необходимого количества CH_3J закрывался кран *1* и по ртутному манометру *Д* отмечалось давление впущенного газа. Трубка с оставшимся в избытке жидким CH_3J отпаивалась, система трубок *Г* откачивалась и в U-образной трубке, под которую подставлялся дьюар с жидким воздухом, намораживался триметиламин, перепускаемый из резервуара *Е* периодическим открыванием крана *6*. Затем триметиламин перепускался в одну из трубок *Г*, а из нее — в реакционный сосуд (отдельными порциями). После впуска обоих газообразных реагентов часть воды из термостата сливалась, и трубка, идущая от крана *1* к реакционному сосуду, перепаивалась в месте перехода *а*. Затем термостат вновь заливался водой до постоянного уровня (в опытах при 103° С уровень жидкости термостата изменялся поднятием и опусканием термостата).

Момент окончания впуска второго реагента считался за начало реакции. Следя за уровнем жидкости (дибутилфталата) в капилляре мембранного манометра, мы, по мере протекания реакции, периодически приводили его к нулевому положению, отмечая при этом время и давление по манометру *Д*. По окончании опыта в реакционный сосуд впускался воздух через капилляр трубки *б* и одновременно впускался воздух в компенсационную систему. Для проведения последующего опыта в этом же сосуде впаивалась трубка на участке *а*, оттягивался капилляр *б* и припаивались трубки *Г*. Если требовалось промыть реакционный сосуд перед новым опытом, то от сосуда отрезался мембранный манометр, который потом припаивался вновь после промывания и про-

сушивания реакционного сосуда и нижней части мембранного манометра. Затем реакционный сосуд вместе с мембранным манометром погружался в термостат и впаивался в установку, как показано на рис. 1. В опытах при 22,1 и 50° С температура термостата (водяного) поддерживалась постоянной с точностью до 0,1°, а при температуре опыта в 103° С (масляный термостат) — с точностью до 0,5° С.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

В табл. 1 даны результаты двух серий опытов, проведенных последовательно один за другим в одном и том же сосуде (объем сосуда $V = 500$ см^3, поверхность $S = 360$ см^2) без удаления продуктов реакции. При этом первые опыты в каждой серии проводились в чистом сосуде (промытом хромовой смесью и дестиллированной водой).

Константа скорости реакции вычислялась по формуле (1)

$$k = \frac{2{,}3RT}{\tau\Delta p} \lg \frac{p_B(p + \Delta p)}{p_A(p - \Delta p)}, \qquad (1)$$

где T — температура опыта в° К; τ — время в секундах; $\Delta p = p_A - p_B$; p_A и p_B — начальные давления CH_3J и $(CH_3)_3N$, соответственно; P — общее наблюдаемое давление в момент τ.

Ход константы скорости в пределах одного опыта показан в табл. 2 и 3.

Таблица 1

Значения средних констант скорости

Впущено реагентов в мм рт. ст.		Константы скорости $k \cdot 10^2$ $\frac{л}{моль \cdot сек.}$		
		Температура опыта, °С		
$(CH_3)_3N$	CH_3J	22,1	50	103
20	214	0,45—1,20	—	—
72	191,5	2,15	—	—
95	193	2,77	—	—
99	234	—	2,12	—
177	225	—	3,33	—
87	237	—	3,53	—
103	233	5,74	—	—
121	243	—	—	0,19—0,75
38	270	—	—	0,73
36	249	—	1,58	—

Опытные данные показывают, что при проведении реакции в чистом сосуде «константы» скорости, рассчитанные по формуле (1), имеют значительный ход со временем. Так, по данным табл. 2, в начале опыта $k = 0{,}19 \cdot 10^{-2}$, а в конце опыта $k = 0{,}75 \cdot 10^{-2}$. Причина такого непостоянства «констант» заключается в том, что на чистой поверхности стекла гетерогенная реакция проходит медленнее, чем на поверхности продукта реакции.

С увеличением степени покрытия поверхности стенок реакционного сосуда продуктом реакции константа скорости, рассчитываемая по бимолекулярному закону, возрастает. В сосуде, покрытом продуктом реакции, ход константы скорости в пределах одного опыта незначителен, что видно из данных табл. 3. Поэтому в табл. 1 для таких опытов приведены значения средних констант скорости. Однако при значительном увеличении количества продукта реакции на стенках сосуда, при переходе от одного опыта к другому, средние константы скорости заметно

Таблица 2

$t = 103°$ С; чистый сосуд. Впущено реагентов (при температуре опыта):

$p_{(CH_3)_3N} = 121$ мм,
$p_{CH_3J} = 243$ мм

τ, сек.	p, мм. рт. ст.	$k \cdot 10^3$
0	364	—
420	362	1,92
900	355	4,10
1620	347	4,41
2400	329	6,52
3000	320	7,49
7020	276	6,90
17100	214	6,65
70500	130	7,49

Таблица 3

$t = 103°$ С; стенки сосуда покрыты продуктом реакции от предыдущего опыта (табл. 2) $p_{(CH_3)_3N} = 38$ мм; $p_{CH_3J} = 270$ мм

τ, сек.	p, мм. рт. ст.	$k \cdot 10^3$
0	308	—
1200	301	7,03
2100	297	6,52
3300	291	6,76
6300	276	7,77
12900	259	7,35
24600	242	7,78

$k_{ср} = 7{,}3 \cdot 10^{-3}$

возрастают, что связано, повидимому, с увеличением активной поверхности четвертичной аммониевой соли.

Для определения кажущейся энергии активации реакции мы сравниваем такие опыты, которые проведены (при разных температурах) в сосуде, покрытом солью продукта реакции слоем минимальной толщины. По данным этих опытов получается $E_{каж} = -2950$ кал/моль.

В дальнейшем при расчете стерического фактора, мы будем исходить из данных опыта, считая поверхность продукта реакции равной геометрической поверхности реакционного сосуда (360 см²).

РАСЧЕТ ПРЕДЭКСПОНЕНТА И СТЕРИЧЕСКОГО ФАКТОРА КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ

Расчет стерического фактора по методу столкновений

Формула (1) для константы скорости реакции была выведена из уравнения

$$-\frac{dc}{d\tau} = kc_1c_2,$$

где c_1 и c_2 — концентрации исходных компонентов в моль/л в объеме сосуда.

Вычислим константу скорости реакции в адсорбционном объеме. Чтобы перейти к $k_{адс}$, расчет проведем по формуле

$$-\frac{dc_{адс}}{d\tau} = k_{адс}\, c_{1a}c_{2a},$$

где c_{1a} и c_{2a} — концентрации реагентов в адсорбционном слое.

Принимая высоту адсорбционного слоя, соответствующего мономолекулярному покрытию поверхности, равной $5 \cdot 10^{-8}$ см, получаем следующий объем адсорбционного слоя:

$$5 \cdot 10^{-8} \cdot (360/1000) = 1{,}8 \cdot 10^{-8} \text{ л.}$$

Определим, сколько молекул продукта реакции образуется в первую секунду в реакционном сосуде. Скорость образования продукта реакции в объеме 1 л равна

$$\frac{dc}{d\tau} = kc_1c_2\ \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{сек}},$$

а в объеме сосуда V будет

$$V\frac{dc}{d\tau} = Vk\,c_1c_2 \text{ моль/сек.}$$

Вычислим начальные концентрации реагентов по данным одного из опытов табл. 1. По формуле $c = p/RT$, где p — давление реагента в атмосферах, $R = 0{,}082$ л. ·атм/град. моль, $T = 295{,}3°$ К, получаем: $c_1 = c_{(CH_3)_3N} = 3{,}913\cdot10^{-3}$ моль/л; $c_2 = C_{CH_3J} = 10{,}41\cdot10^{-3}$ моль/л.

Таким образом в первую секунду в реакционном сосуде образуется продукта реакции

$$Vkc_1c_2 = 0{,}5\cdot2{,}15\cdot10^{-2}\cdot3{,}913\cdot10^{-3}\cdot10{,}41\cdot10^{-3} = 4{,}379\cdot10^{-7} \text{ моль/сек,}$$
$$\text{или } 2{,}638\cdot10^{17} \text{ моль/сек.}$$

А так как практически вся реакция протекает в адсорбционном слое, то

$$\frac{dc_{\text{адс}}}{d\tau} = \frac{4{,}379\cdot10^{-7}}{1{,}8\cdot10^{-8}} = 24{,}32\ \frac{\text{моль}}{\text{л}\cdot\text{сек}}.$$

Это выражение равно

$$k_{\text{адс}}\,c_{1\text{а}}c_{2\text{а}} = A_{\text{адс}}\,e^{-E_{\text{ист}}/RT}\,c_{1\text{а}}c_{2\text{а}},$$

где $A_{\text{адс}}$ — предэкспоненциальный фактор в уравнении константы скорости реакции в адсорбционном слое; $E_{\text{ист}}$ — истинная энергия активации.

Далее имеем [2]:

$$c_{1\text{а}} = c_{1\text{г}}e^{q_1/RT} \text{ и } c_{2\text{а}} = c_{2\text{г}}e^{q_2/RT},$$

где $c_{1\text{г}}$ и $c_{2\text{г}}$—концентрации молекул в газовой фазе, q_1 и q_2 — теплоты адсорбции соответствующих молекул. Отсюда

$$A_{\text{адс}}e^{-E_{\text{ист}}/RT}\,c_{1\text{а}}c_{2\text{а}} = A_{\text{адс}}e^{-[E_{\text{ист}}-(q_1+q_2)]/RT}\,c_{1\text{г}}c_{2\text{г}} = 24{,}32 \text{ моль/л}\cdot\text{сек.}$$

Принимая во внимание, что кажущаяся энергия активации

$$E_{\text{каж}} = E_{\text{ист}} - (q_1 + q_2) = -2950 \text{ кал/моль,}$$

получаем

$$A_{\text{адс}} = 3{,}9\cdot10^3$$

и

$$k_{\text{адс}} = A_{\text{адс}}e^{-E/RT} = 3{,}9\cdot10^3\cdot e^{2950/RT}.$$

Из примитивной теории столкновений, когда число столкновений приравнивается к газовому, для A получается значение около $10^{10} - 10^{11}$, т. е. в $10^7 - 10^8$ раз больше вычисленного из опытных данных значения $A_{\text{адс}}$. Таким образом стерический фактор для данной гетерогенной газовой реакции равен $10^{-7} - 10^{-8}$. При этом надо учесть, что мы взяли минимальное значение поверхности адсорбционного слоя, приравняв его макроскопическому размеру стенок сосуда. В действительности микроповерхность больше, так что действительный стерический фактор нашей реакции может быть меньше 10^{-8}.

РАСЧЕТ ПРЕДЭКСПОНЕНТА КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ПО МЕТОДУ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ

При расчете скоростей реакции по методу переходного состояния [9] предэкспонент константы скорости можно определить через суммы состояний исходных реагентов и активированного комплекса.

М. И. Темкин [3] вывел следующую формулу скорости реакции

$$\omega = \varkappa Lg\frac{F^*}{F}\frac{kT}{h}e^{-E_0/RT}n_1n_2. \qquad (2)$$

В этой формуле ω — число молекул, реагирующих в единицу времени на единице поверхности (1 см²); $\varkappa$ — трансмиссионный коэффициент, принимаемый равным единице; L — число активных участков на единице поверхности, которое приближенно равно 10^{15}; g — коэффициент, показывающий число возможных положений активированного комплекса, когда одна из занимаемых им площадок фиксирована. Для бимолекулярных реакций это число может быть равным 2, 4 или 6; мы принимаем $g = 4$; k — константа Больцмана, T — температура в °К; h — постоянная Планка; E_0 — энергия активации реакции при $T = 0$, определяемая разностью минимальной энергии переходного состояния на поверхности и исходных молекул в газовой фазе; n_1 и n_2 — числа молекул реагирующих веществ в единице объема (1 см³); F^* и F — функции распределения (статистические суммы) переходного и начального состояний; при этом F вычисляется для единицы объема, так что за стандартное принимается состояние газа с концентрацией 1 молекула в 1 см³.

Формула (2) применима для случая слабой адсорбции компонентов реакции на однородной поверхности адсорбента при условии, что из двух последовательных процессов: адсорбция — реакция, определяющим скорость является последний, т. е. скорость установления адсорбционного равновесия значительно превышает скорость реакции.

Если теоретически вычисляется только предэкспоненциальный фактор, а энергия активации определяется из опыта — по температурной зависимости (по уравнению Аррениуса), то, как показал М. И. Темкин [4], уравнение (2) нужно заменить следующим:

$$\omega = \varkappa L g \frac{W^*}{W} \frac{kTe}{h} e^{-E/RT} n_1 n_2. \qquad (3)$$

Входящие в это уравнение величины W, т. е. функции распределения, при вычислении которых за исходную принята средняя энергия при данной температуре, связаны с F следующим образом:

$$W = Fe^{T(d \ln F/dT)}. \qquad (4)$$

Величина E — энергия активации при температуре T, в отличие от E_0, определяется разностью средних при данной температуре, а не минимальных энергий переходного состояния и исходных молекул.

В рассматриваемой реакции между газообразными триметиламином и иодистым метилом, на слое продукта реакции в качестве катализатора, мы предполагаем, что переходное состояние близко к конечному состоянию, т. е. к твердой соли продукта реакции. Это означает, что переходное состояние имеет конфигурацию, близкую к кристаллической решетке четвертичной аммониевой соли $(CH_3)_4NJ$. Расчеты, приведенные ниже, подтверждают это предположение.

Рассчитаем вначале функцию F^* по формуле (2), как это делалось в цитированной выше работе [2], т. е. пренебрегая различием величин E_0 и E. Для этого определим функцию распределения (сумму состояний) исходных веществ

$$F = F_1 F_2 = F_{(CH_3)_3N} F_{CH_3J}.$$

Функцию распределения для данного типа молекул можно представить в виде произведения функций распределения для внешних (поступательного движения) и внутренних (внутримолекулярного движения) степеней свободы. Для трех степеней свободы поступательного движения функция распределения равна

$$F_{\text{пост}} = \frac{(2\pi m\, kT)^{3/2}}{h^3},$$

где m — масса молекулы в граммах.

Функция распределения для внутримолекулярных движений может быть приближенно представлена как произведение электронного веса основного состояния, вращательной и колебательной функций распределения. Для нелинейной молекулы электронный вес основного состояния равен единице.

Вращательная функция распределения выражается формулой

$$F_{\text{вращ.}} = \frac{8\pi^2 (8\pi^3 I_A I_B I_C)^{1/2} (kT)^{3/2}}{\sigma h^3},$$

где I_A, I_B и I_C — главные моменты инерции: σ — число симметрии молекулы.

Колебательная функция распределения равна

$$F_{\text{колеб}} = \prod_{i=1}^{3n-6} (1 - e^{-h\nu_i/kT})^{-1},$$

где ν_i — частоты нормальных колебаний, n — число атомов в молекуле.

Значения моментов инерции исследуемых веществ взяты из литературных данных. Для триметиламина произведение главных моментов инерции равно [10]

$$I'_A I'_B I'_C = 1{,}151 \cdot 10^{-114} \ (\text{г} \cdot \text{см}^2)^3;$$

число симметрии молекулы $\sigma_1 = 3$;

Для иодистого метила [11] $I'_A = I'_B = 118 \cdot 10^{-40}$ г·см²;

$I'_C = 5{,}57 \cdot 10^{-40}$ г·см²; число симметрии молекулы иодистого метила $\sigma_2 = 3$ [12].

Частоты колебаний, найденные из спектроскопических данных, имеют следующие величины (в см⁻¹):

Триметиламин [10]: 272, 272, 272, 368, 424, 424, 827, 1040, 1040, 1040, 1050, 1050, 1179, 1276, 1276, 1400, 1441, 1441, 1441, 1441, 1441, 1466, 1466, 1466, 2766, 2943, 2970, 2970, 2970, 2970, 2970, 2970, 3000.

Иодистый метил [12]: 532,8; 880,1; 880,1; 1251,5; 1440,3; 1440,3; 2969; 3060,3; 3060,3.

Первые три частоты триметиламина относятся к частотам внутреннего вращения групп CH_3; но так как это вращение является сильно заторможенным (потенциальный барьер равен 4270 кал [10]), то по Герцбергу [12] статистические суммы можно рассчитать как для обычных колебательных частот.

На основании приведенных выше данных получена следующая величина функции распределения исходных компонентов в начальном состоянии:

$$F = 1{,}359 \cdot 10^{62}.$$

Значение ω определяем из опытных данных. Выше было найдено, что в первую секунду в реакционном сосуде образуется $2{,}638 \cdot 10^{17}$ молекул продукта реакции. На 1 см² поверхности будет

$$\omega = \frac{2{,}638 \cdot 10^{17}}{360} = 7{,}328 \cdot 10^{14} \ \frac{\text{молекул}}{\text{см}^2 \cdot \text{сек.}}.$$

Число молекул реагирующих веществ в 1 см³ объема сосуда

$$n_1 = \frac{c_1 N_0}{1000} = 2{,}357 \cdot 10^{18} \ \frac{\text{молекул}}{\text{см}^3};$$

$$n_2 = \frac{c_2 N_0}{1000} = 6{,}268 \cdot 10^{18} \ \frac{\text{молекул}}{\text{см}^3}.$$

Подставляя найденные значения в формулу (2) и принимая энергию активации равной опытной величине $E = -2950$, находим для функции распределения переходного состояния $F^* \sim 1{,}8 \cdot 10^9$, что близко совпадает по порядку величины с функцией распределения переходного состояния в реакции между триэтиламином и иодистым метилом, для которой $F^* \sim 10^8$ [2].

Рассчитаем теперь энтропию переходного состояния, с тем чтобы сравнить ее с энтропией продукта реакции.

Для поступательного и вращательного движения каждой из исходных молекул уравнение (4) приводит к выражениям:

$$W_{\text{пост}} = F_{\text{пост}} e^{3/2}; \ W_{\text{вращ}} = F_{\text{вращ}} e^{3/2}.$$

Для колебательного движения соответственно получаем

$$W_{\text{колеб}} = \left(1 - e^{-h\nu_i/kT}\right)^{-1} e^{\left(h\nu_i/kT\right)} \left(e^{h\nu_i/kT} - 1\right)^{-1}.$$

Величина W связана с молярной энтропией S следующим уравнением:

$$R \ln W = \left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)^0_{V,T}, \tag{5}$$

где n — число молей вещества, и значок ^{0} указывает, что значение производной относится к стандартному состоянию. Отсюда следует, что для поступательного движения молекул газа

$$R \ln W = S^0 - R. \qquad (6)$$

Для внутримолекулярного движения газообразных веществ, а также для твердой фазы и для переходного состояния на поверхности можно считать

$$R \ln W = S^0. \qquad (7)$$

При расчете колебательной энтропии триметиламина по всем частотам колебаний, кроме частот, соответствующих внутреннему заторможенному вращению, получилось $S^{колеб}_{(CH_3)_3N} = 3{,}54$ э. е. Рассчитанная статистическим методом [13] энтропия заторможенного внутреннего вращения трех групп CH_3 в триметиламине оказалась равной 5,29 э. е. Общая молярная энтропия получилась следующая:

Триметиламин: $S^0 = S^0_{пост} + S^0_{вращ} + S^0_{колеб} + S^0_{внут.\ вращ} = 126{,}85 + 21{,}74 + 3{,}54 + 5{,}29 = 157{,}42$.

Иодистый метил: $S^0 = S^0_{пост} + S^0_{вращ} + S^0_{колеб} = 129{,}44 + 19{,}06 + 0{,}92 = 149{,}42$.

Подставляя эти данные в формулу (3), с учетом уравнений (6) и (7), получаем $W^* = 7{,}53 \cdot 10^{12}$; откуда $S^*_{295,3°K} = 58{,}9$ э. е.

Энтропия твердого продукта реакции, определенная опытным путем [5], равна

$$S^{298,1°K}_{(CH_3)_4NJ} = 49{,}7 \frac{кал}{град \cdot моль}$$

Энтропия активированного комплекса больше энтропии продукта реакции на 58,9 — 49,7 = 9,2 единицы. Это значит, что если в формулу для константы скорости вместо S^* подставить значение энтропии продукта реакции, то рассчитанная таким путем константа будет в $e^{9,2/R} = 102$ раза меньше «опытной» константы скорости, определяемой при условии равенства поверхности катализатора макроскопическому размеру стенок сосуда. Если же учесть, что в действительности микроповерхность катализатора больше поверхности сосуда, то расхождение между теоретически рассчитанной и опытной константами скорости будет меньше чем в 102 раза. Это означает, что энтропии переходного состояния и продукта реакции различаются между собой меньше чем на 9,2 единицы. Близость энтропии переходного состояния и энтропии продукта реакции позволяет, пользуясь указанным выше методом, производить приближенный теоретический расчет предэкспонента константы скорости для реакции рассматриваемого типа, если известны энтропии исходных веществ и продукта реакции.

В заключение выражаю глубокую благодарность проф. М. И. Темкину за проявленный интерес к данной работе и ценные советы.

ВЫВОДЫ

1. В работе экспериментально исследована кинетика гетерогенной газовой реакции между триметиламином и иодистым метилом на поверхности продукта этой реакции при температурх 22,1, 50 и 103°C.

2. Исходя из элементарной хемосорбционной теории бимолекулярного гетерогенно-каталитического процесса, произведен расчет предэкспоненциального множителя константы скорости реакции по методу столкновений и по методу переходного состояния. Установлено, что в случае применения метода столкновений приходится для согласования теоретической и опытной величины предэкспонента вводить стерический фактор $P \sim 10^{-8}$, значение которого простая теория столкновений не объясняет.

Более близкое совпадение теории с опытом дает применение метода переходного состояния: при предположении равенства энтропий переходного состояния и продукта рассматриваемой реакции теоретически рассчитываемая величина предэкспонента отличается от опытной множителем, меньшим чем 10^2.

Химико-технологический институт
Иваново

Поступила
26.VIII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. E. A. Moelwyn-Hughes a. C. N. Hinshelwood, Journ. Chem. Soc., 230, 1932.
2. А. Т. Гладышев и Я. К. Сыркин, Журн. физ. химии, 11, 425, 1938.
3. М. И. Темкин, Журн. физ. химии 11, 169, 1938.
4. М. И. Темкин, Журн. физ. химии, 14, 1054, 1940.
5. L. V. Coulter, K. S. Pitzer a. W. M. Latimer, Journ. Amer. Chem. Soc., 62, 2845, 1940.
6. Синтезы органических препаратов, под редакцией Адамса, т. III, ОНТИ, М., 1935.
7. Синтезы органических препаратов, под редакцией Адамса, т. I, Госхимтехиздат, М.— Л., 1932.
8. Б. А. Порай-Кошиц, Сов. патент 33148.
9. С. Глесстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ИИЛ, М., 1948.
10. J. G. Aston, M. L. Sagenkahn, G. J. Szasz, G. W. Moessen a. H. F. Zuhr, Journ. Amer. Chem. Soc., 66, 1171, 1944.
11. D. M. Dennison, Rev. of Mod. Phys., 12, 175, 1940.
12. Г. Герцберг. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, ИИЛ, М., 1949, стр. 339, 538.
13. В. М. Грязнов, А. В. Фрост. Статистические методы расчета термодинамических величин, М., 1949.

ИЗУЧЕНИЕ ДИФФУЗИИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ ПОМОЩИ ДИФФРАКЦИОННОГО МИКРОМЕТОДА

II. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФФУЗИИ ХЛОРИСТОГО КАДМИЯ, СЕРНОКИСЛОГО КАДМИЯ, ИОДАТА КАЛИЯ, Cd^{++} и JO_3^- В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

Я. И. Гохштейн

В настоящей статье мы описываем диффузию хлористого кадмия, сернокислого кадмия, KJO_3 из разбавленных растворов в воду, Cd^{++}, диффундирующего в различных средах, и иодат-иона в KNO_3 и KOH.

$CdCl_2 \cdot 2H_2O$, $CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$ и KJO_3 были предварительно подвергнуты многократной перекристаллизации. Измерения диффузии проводились при 25° С в приборе, описанном в предыдущей статье [1]. Расчет коэффициента диффузии для каждого диффракционного пятна производился по приведенной в той же статье формуле (12).

ДИФФУЗИЯ ХЛОРИСТОГО КАДМИЯ, СЕРНОКИСЛОГО КАДМИЯ, ИОДАТА КАЛИЯ ИЗ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ В ВОДУ

Для изучения изменения коэффициента диффузии $CdCl_2 \cdot 2H_2O$, $CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$ и KJO_3 в зависимости от концентрации, мы в нижнюю оптическую кювету помещали растворы солей различных концентраций, начиная с $10^{-3}M$ до $\sim 6 \cdot 10^{-2}M$. В верхнюю кювету вносили воду. После смыкания кювет наблюдение и регистрация хода диффузии производились так, как описано в работах. И. В. Обреимова [2] (стр. 35) и М. С. Хайкина [3].

Определив для каждой концентрации электролита полную разность хода N, мы нашли зависимость числа диффракционных пятен от концентрации соли, которая представлена на рис. 1. Из приведенного рисунка видно, что в области разбавленных и умеренно разбавленных растворов существует прямая пропорциональность между концентрацией раствора и числом диффракционных пятен. Величина тангенса угла, образованного этой прямой на диаграмме с осью абсцисс, одинакова для солей $CdCl_2 \cdot 2H_2O$ и $CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$. Для KJO_3 тангенс угла имеет другое значение.

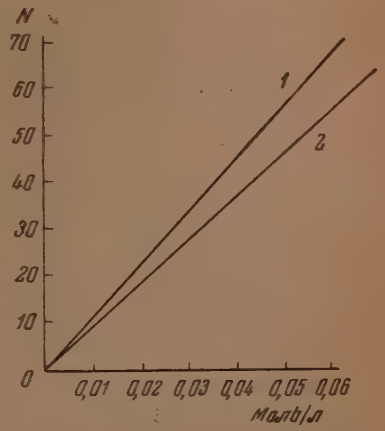


Рис. 1. Полная разность $N(\lambda)$ в зависимости от концентрации электролита. *1* — $CdCl_2 \cdot 2H_2O$ и $CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$; *2* — KJO_3

Определив положения диффракционных пятен по высоте столба жидкости в направлении диффузии, происходящей по каналу вверх, и вычислив концентрацию электролита по формуле (10), приведенной на стр. 228 предыдущей статьи [1], мы на рис. 2 графически представили изменения градиента концентрации электролита от положения диффракционных пятен.

На кривых приведены номера пятен, начиная от плоскости смыкания двух кювет против направления диффузии. Из приведенного рисунка видно, что как в случае соли кадмия, так и в случае иодата калия кривые, иллюстрирующие изменения $\partial c/\partial x$ от пятна к пятну, представляют собой прямые линии.

На рис. 2,*А* и *Б* прямые линии *I* и *II* относятся к диффузии $CdCl_2 \cdot 2H_2O$ и $CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$ из $5{,}9 \cdot 10^{-2}$ *M* раствора в воду, а на рис. 2,*В* — к диффузии $3{,}33 \cdot 10^{-2}$ *M* KJO_3 в воду.

В общей форме зависимость величины градиента концентрации электролита, диффундирующего в воду, от положения диффракционных пятен по высоте столба жидкости выражается уравнением прямой:

$$y = x \operatorname{tg}\beta + b, \tag{1}$$

где $\operatorname{tg}\beta$ — тангенс угла, образованного прямой, показывающей изменение градиента концентрации от пятна к пятну, с осью абсцисс; x — положе-

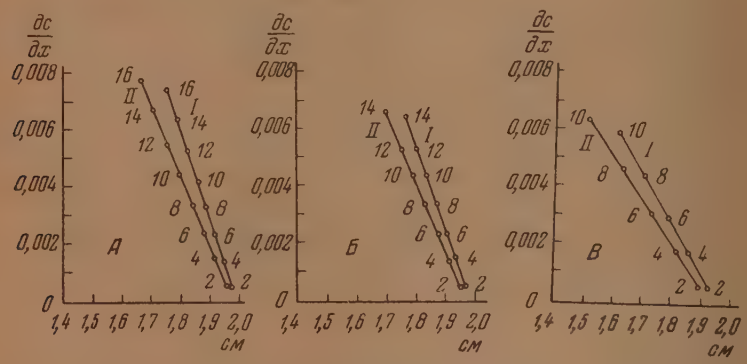


Рис. 2. Изменение градиента концентрации по высоте столба жидкости. $CdCl_2 \cdot 2H_2O$, $CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$ и KJO_3.

А — $CdCl_2 \cdot 2H_2O$: *I* — 13407 сек., *II* — 26820 сек. *Б* — $CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$: *I* — 19236 сек, *II* — 27580 сек. *В* — KJO_3: *I* — 8310 сек, *II* — 14935 сек.

ние диффракционных пятен по высоте столба жидкости; y — градиент концентрации; b — постоянное число для данного промежутка времени, в течение которого происходит диффузия электролита. Для приведенных на рис. 2 электролитов: $CdCl_2 \cdot 2H_2O$, $CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$ и KJO_3 b для двух промежутков времени равно соответственно $2 \cdot 10^{-5}$ и $2 \cdot 10^{-6}$, $3{,}8 \cdot 10^{-5}$ и $3{,}7 \cdot 10^{-5}$, $3{,}03 \cdot 10^{-6}$ и $2{,}12 \cdot 10^{-6}$. Значением b можно пренебречь.

Определив для двух промежутков времени $\operatorname{tg}\beta$, мы вычислили угловую скорость поворота каждого диффракционного пятна. Результаты вычисления приведены в табл. 1.

Из данных табл. 1 следует, что в случае диффузии KJO_3 угловая скорость поворота диффракционного пятна приблизительно на 47% больше этой скорости для $CdCl_2 \cdot 2H_2O$ и на 54% больше этой скорости для сернокислого кадмия.

Угловая скорость поворота диффракционного пятна хлористого кадмия на 4,16% больше скорости $CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$. Эти расчеты показывают, что коэффициент диффузии KJO_3 должен быть больше $D_{CdCl_2 \cdot 2H_2O}$ и $D_{CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O}$. Коэффициент диффузии хлористого кадмия должен незначительно отличаться от значения D сернокислого кадмия.

Учитывая изменение величины тангенса угла в зависимости от концентрации и продолжительности диффузии и установив положения диффракционных пятен для различных концентраций диффундирующего электролита, угловую скорость поворота диффракционного пятна,

Таблица 1

Изменение tg β от времени диффузии и угловая скорость поворота каждого диффракционного пятна (v)

Электролит	Концентрация электролита в моль/л	Время от начала процесса до момента фотографирования t в сек.	tg β	β	Δβ	Δt	$v = \frac{\Delta\beta}{\Delta t}$
$CdCl_2 \cdot 2H_2O$	0,059 0,059	13407 26820	0,03136 0,02353	1°47′47″ 1°20′53″	1614″	13413	$\frac{1614}{13413} = 0,1204$
$CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$	0,059 0,059	19236 27580	0,02777 0,02310	1°35′27″ 1°19′24″	963″	8344	$\frac{963}{8344} = 0,1154$
KJO_3	0;03333 0,03333	8310 14935	0,0205 0,0148	1°10′28″ 0°50′53″	1175″	6625	$\frac{1175}{6625} = 0,1773$

мы определили дифференциальные коэффициенты диффузии упомянутых электролитов.

С целью сравнения экспериментальных данных со значениями коэффициентов диффузии, вычисленными по теории Онзагера и Фуосса, приведенной в монографии Харнед и Оуэн [4], мы проводили расчет дифференциальных коэффициентов диффузии $CdCl_2 \cdot 2H_2O$, $CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$ и KJO_3 по следующим выведенным нами формулам.

Для хлористого кадмия

$$D = 7,434 \cdot 10^{13} \left(\frac{\overline{m}}{c}\right)\left(1 + c\frac{d \ln y_{\pm}}{dc}\right) \tag{2}$$

где

$$\frac{\overline{m}}{c} \cdot 10^{20} = 16,97 - \frac{5,31\sqrt{c}}{1 + 6,463\sqrt{c}} + 70,19\, c\, \varphi\,(12,926\sqrt{c}), \tag{3}$$

$$\left(1 + c\frac{d \ln y_{\pm}}{dc}\right) = 1 - \frac{2,02\sqrt{c}}{(1 + 6,463\sqrt{c})^2} + 0,3206\, c - c\, \psi\,(d). \tag{4}$$

Член $\psi(d)$ является функцией плотности. Так как в сравнении с другими членами уравнения (4) он незначителен, им можно пренебречь.

В расчетных формулах (3) и (4) было принято, что $B = 0,0232$ и $A = \frac{35,57 \cdot a}{(78,54 \cdot 298)^{1/2}} 10^8 = 2,638$; a — среднее расстояние (в сантиметрах) сближения ионов, составляющих электролит; c — выражено в молях на литр, а $\pm$ — коэффициент активности электролита.

Для сернокислого кадмия:

$$D = 4,956 \cdot 10^{13} \left(\frac{\overline{m}}{c}\right)\left(1 + c\frac{d \ln y_{\pm}}{dc}\right), \tag{5}$$

где

$$\frac{m}{c} \cdot 10^{20} = 17,42 - \frac{1,294\sqrt{c}}{(1 + 7,512\sqrt{c})} + 12,14\, c\, \varphi\,(15,02\sqrt{c}), \tag{6}$$

$$\left(1 + c\frac{d \ln y_{\pm}}{dc}\right) = 1 - \frac{4,668\sqrt{c}}{(1 + 7,512\sqrt{c})^2} + 0,5748c - c\, \psi\,(d). \tag{7}$$

Членом $c\psi(d)$ в уравнении (7) мы пренебрегаем вследствие его незначительной величины. В формулах (6) и (7) принято, что $A = 2{,}656$ и $B = 0{,}0312$.

Для иодата калия:

$$D = 4{,}956 \cdot 10^{13} \left(\frac{\overline{m}}{c}\right)\left(1 + c\frac{d \ln y_{\pm}}{dc}\right), \tag{8}$$

где

$$\frac{\overline{m}}{c} \cdot 10^{20} = 28{,}36 - \frac{1{,}332\sqrt{c}}{1 + 1{,}64\sqrt{c}} + 18{,}98\, c\varphi(3{,}28\sqrt{c}). \tag{9}$$

$$\left(1 + c\frac{d \ln y_{\pm}}{dc}\right) = 1 - \frac{583\sqrt{c}}{(1 + 1{,}64\sqrt{c})^2} + 0{,}2254c - c\psi(d). \tag{10}$$

Членом $c\psi(d)$, как и в предыдущих случаях, можно пренебречь. В формулах (9) и (10) мы приняли $A = 1{,}16$ и $B = 0{,}0692$. Результаты вычисления и экспериментальные данные сведены в табл. 2.

Таблица 2

Дифференциальные коэффициенты диффузии

$CdCl_2 \cdot 2H_2O$, $CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$ и KJO_3

$CdCl_2 \cdot 2H_2O$			$CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$			KJO_3		
Концентрация в моль/л	$D \cdot 10^5$ см²/сек. наблюдено	$D \cdot 10^5$ см²/сек. вычислено	Концентрация в моль/л	$D \cdot 10^5$ см²/сек. наблюдено	$D \cdot 10^5$ см²/сек. вычислено	Концентрация в моль/л	$D \cdot 20^5$ см²/сек. наблюдено	$D \cdot 10^5$ см²/сек. вычислено
0,001	1,022	1,187	0,001	0,916	0,827	0,01875	1,292	1,343
0,003	0,988	1,177	0,003	0,886	0,816	0,02065	1,285	1,339
0,005	0,961	1,171	0,005	0,864	0,799	0,02275	1,281	1,338
0,0106	0,921	1,172	0,007	0,842	0,810	0,02485	1,276	1,337
0,0148	0,884	1,204	0,0121	0,789	0,812	0,02700	1,262	1,336
0,0231	0,868	1,223	0,0211	0,761	0,821	0,2	1,044	1,422
0,0391	0,820	1,346	0,0351	0,742	0,844	—	—	—
0,0590	0,795	1,569	0,0590	0,719	0,896	—	—	—

Из данных табл. 2 видно, что экспериментальные значения коэффициентов диффузии значительно отличаются от вычисленных D по теории Онзагера и Фуосса. Согласно последней значения коэффициентов диффузии хлористого кадмия и сернокислого кадмия в области разбавленных растворов (до 0,005 M) незначительно понижаются с увеличением концентрации соли. Начиная с 0,0148 M $CdCl_2 \cdot 2H_2O$ и 0,0121 M $CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$, значения коэффициентов диффузии соли увеличиваются, что противоречит опытным данным.

Если принять за 100 % наблюденные значения D, то в области разбавленных растворов (до 0,005M) для хлористого кадмия и сернокислого кадмия расхождения между экспериментальными данными и вычисленными по формуле Онзагера — Фуосса составляют соответственно для $CdCl_2 \cdot 2H_2O$ и $CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$ 16—22% и 9—7,5%.

Начиная с концентрации соли 0,01M и выше, наблюдаются значительные отклонения опытных данных от вычисленных по уравнениям (2)—(7).

В области умеренно разбавленных растворов иодата калия отклонения между экспериментальными значениями коэффициентов диффузии и

вычисленными по теории Онзагера — Фуосса меньше, чем для $CdCl_2 \cdot 2H_2O$ и $CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$. Если наблюденные значения принять за 100 %, то расхождения между опытными и вычисленными данными составляют 4—6%. Значительные отклонения наблюдаются в области средних концентраций KJO_3 (см. опыт, относящийся к 0,2 *M* иодата калия). Такое значительное отклонение наблюденных значений коэффициентов диффузии от вычисленных по теории Онзагера и Фуосса нельзя объяснить неточностью диффракционного микрометода, так как нами было показано [5], что экспериментальные значения коэффициентов диффузии практически совпадали с $D_{соли}$, найденными по методу электропроводности. Кроме того, нами было показано [6], что диффракционный микрометод определения коэффициентов диффузии соли является наиболее точным из всех известных оптических методов изучения диффузии.

ДИФФУЗИЯ ИОНОВ Cd^{++} И JO_3^- В ПОСТОРОННЕМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Для изучения диффузии Cd^{++} и JO_3^- в посторонних электролитах мы в нижнюю оптическую кювету, содержащую исследуемый раствор, вносили посторонний электролит. В верхнюю кювету помещали раствор индифферентного электролита такой концентрации, которая обеспечивала одинаковую концентрацию одного из ионов, составляющих посторонний электролит как в нижней, так и в верхней кюветах. Незначительный избыток в верхней части канала одного из ионов, составляющих индифферентный электролит, не может значительно повлиять на диффузию интересующего иона, так как избыточная концентрация одного из ионов постороннего электролита при данном сечении канала не давала диффракционной картины даже после длительного промежутка времени вследствие малого изменения показателя преломления (сечение канала 25×2 мм по ходу светового луча).

В случае диффузии иона кадмия в KCl избыточная концентрация иона калия в верхней части канала составляет 0,0294 *M*. Диффузия K^+ сверху вниз затрудняется вследствие наличия хлористого калия в нижней кювете. Концентрация иона хлора как в верхней, так и в нижней кюветах одинакова.

Нами предварительно был поставлен опыт по изучению влияния избыточной концентрации иона калия в верхней кювете на диффузию Cd^{++}. Было установлено, что такая избыточная концентрация K^+ дает не более двух диффракционных пятен на расстоянии 0,2 мм от плоскости сомкнутых торцов кювет после 7-часового нахождения раствора в кювете с момента смыкания жидкостей. Оценка этого влияния выражается величиной 0,03% от значения реального коэффициента диффузии иона кадмия.

При диффузии Cd^{++} в растворах сернокислого натрия избыточная концентрация иона натрия в верхней кювете составляет 0,0147 *M*. Такая избыточная концентрация Na^+ также оказывает незначительное влияние на истинную величину коэффициента диффузии иона кадмия.

После смыкания жидкостей в кюветах мы сняли диффракционные картины для Cd^{++} и иодат-иона с целью определения числа диффракционных пятен (*N*). Результаты определения *N* для некоторых опытов приведены в табл. 3.

Проведенные опыты показывают, что природа и концентрация постороннего электролита оказывают значительное влияние на значение реального коэффициента диффузии, так как наблюдается значительное уменьшение *N* по сравнению с числом диффракционных пятен для соли, диффундирующей в воду.

Когда концентрация постороннего электролита в 10 раз больше концентрации диффундирующего иона, то число диффракционных пятен становит-

ся практически постоянным. Это подтверждается данными по диффузии Cd^{++} в крепкие растворы KCl.

Сняв диффракционные картины в моменты времени t_1 и t_2 и установив положения диффракционных пятен по высоте столба жидкости для всех опытов, мы вычислили градиент концентрации. На рис. 3 графически изображено изменение $\partial c/\partial x$ для Cd^{++} и иодат-иона в зависимости от положения диффракционных пятен только для трех опытов. Приведенные кривые также представляют собой прямые линии. Нумерация диффракционных пятен начинается от плоскости смыкания кювет против направления диффузии.

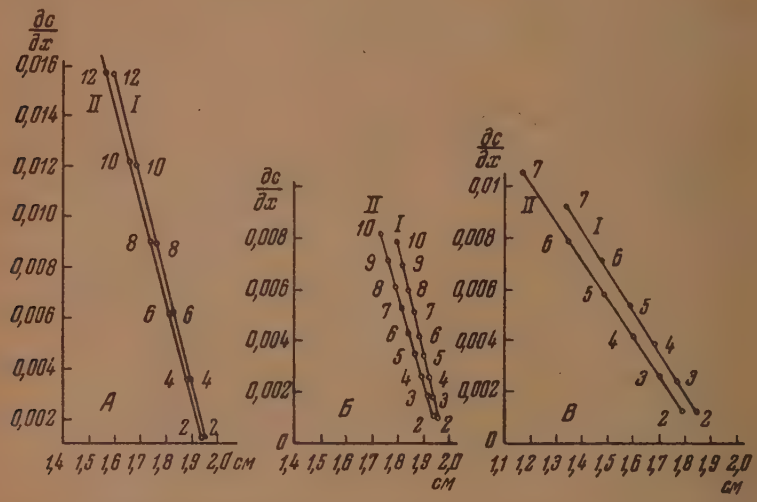


Рис. 3. Изменение градиента концентрации по высоте столба жидкости Cd^{++} и иодат-иона

А — 0,059 *М* $CdCl_2 \cdot 2H_2O$ в 1 *М* KCl: *I* — 7246 сек., *II* — 10146 сек. *Б* — 0,059 *М* $CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$ в 1 *М* $(NH_4)_2SO_4$ и 1 *М* NH_4OH: *I* — 8302 сек., *II* — 14401 сек. *В* — 0,03333 *М* KJO_3 в 1 *М* KNO_3: *I* — 16385 сек., *II* — 17859 сек.

В случае диффузии ионов в индифферентных электролитах мы также на основании проведенного эксперимента можем воспользоваться уравнением прямой, выражающей зависимость $\partial c/\partial x$ от положения диффракционных пятен.

Определив для двух промежутков времени tg β, мы вычислили угловую скорость поворота каждого диффракционного пятна. Результаты вычисления сведены в табл. 4.

Данные табл. 4 показывают, что в случае диффузии иона кадмия в 0,2*М* KCl угловая скорость поворота диффракционного пятна больше угловой скорости Cd^{++} в 1 *М* KCl. Следовательно, значение коэффициента диффузии иона кадмия в 0,2 *М* KCl, должно быть больше $D_{Cd^{++}}$ в 1 *М* хлористом калии.

Изучение влияния концентрации постороннего электролита KCl на величину коэффициента диффузии иона кадмия показало, что его значение постепенно понижается с увеличением концентрации хлористого калия и становится практически постоянным, когда отношение концентрации индифферентного электролита к концентрации диффундирующего иона приблизительно равно 10.

В случае диффузии иона кадмия в сернокислом натрии угловая скорость поворота диффракционного пятна увеличивается. Следовательно, коэффициент диффузии Cd^{++} должен возрастать с увеличением концентрации сернокислого натрия.

Таблица 3

Изменение числа диффракционных пятен диффундирующего иона в зависимости от природы и концентрации постороннего электролита

№ опыта	Концентрация электролита, ион которого диффундирует в постороннем электролите	Посторонний электролит	Концентрация постороннего электролита в моль/л	Число диффракционных пятен (в целых числах)
1	0,059 *M* $CdCl_2 \cdot 2H_2O$	Нет	—	68
2	0,059 *M* Cd^{++}	KCl	0,2	60
3	То же	KCl	0,5	28
4	» »	KCl	0,7	26
5	» »	KCl	1	26
6	0,059 *M* $CdSO_4 \cdot {}^8/_3\, H_2O$	Нет	—	68
7	0,059 *M* Cd^{++}	Na_2SO_4	0,1	16
8	То же	Na_2SO_4	0,2	12
9	» »	Na_2SO_4	1	8
10	» »	$(NH_4)_2SO_4$ и NH_4OH *	1	38
11	0,03333 *M* KJO_3	Нет	—	32
12	0,03333 *M* JO_3^-	KOHN	2	8
13	То же	KNO_3	1	16

* NH_4OH является комплексообразующим электролитом. В растворах аммиака образуется аммиакат кадмия.

Коэффициент диффузии иодат-иона в посторонних электролитах KNO_3 и KOH должен быть больше D_{KJO_3}, так как угловые скорости поворота диффракционного пятна больше угловой скорости иодата калия, диффундирующего в воду (ср. данные опытов 7 и 8 в табл. 4 с значением для KJO_3, приведенным в табл. 1).

Мы определили диффракционным микрометодом коэффициент диффузии иона кадмия в посторонних электролитах KCl и Na_2SO_4 различной концентрации. Экспериментальные данные приводятся в табл. 5.

Табл. 5. иллюстрирует влияние природы и концентрации постороннего электролита на величину коэффициента диффузии иона кадмия. Из данных таблицы следует, что с увеличением концентрации хлористого калия значение $D_{Cd^{++}}$ понижается и становится практически постоянным, когда $c_{KCl}/c_{CdCl_2} \approx 10$. Значение коэффициента диффузии иона кадмия в 0,2 *M* KCl больше $D_{Cd^{++}}$ в 1 *M* KCl.

При добавлении сернокислого натрия к раствору $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$ наблюдается значительное уменьшение коэффициента диффузии иона кадмия по сравнению с значением $D_{соли}$. С увеличением концентрации Na_2SO_4 $D_{Cd^{++}}$ постепенно возрастает и становится практически постоянным, когда отношение концентрации индифферентного электролита к концентрации диффундирующего иона равно приблизительно 11 и выше. Коэффициент диффузии иона кадмия в KCl значительно больше $D_{Cd^{++}}$ в Na_2SO_4.

Учитывая распределение по высоте столба жидкости концентрации иона кадмия, диффундирующего в 1 *M* KCl и 1 *M* Na_2SO_4 и иодат-иона, диффундирующего в 1 *M* KNO_3 и 2 *M* KOH, мы определили, пользуясь значениями угловой скорости поворота диффракционного пятна, дифференциальные коэффициенты диффузии Cd^{++} и JO_3^-. Экспериментальные данные приведены в табл. 6.

Таблица 4

Изменение tg β от времени диффузии и угловая скорость поворота каждого диффракционного пятна

№ по пор.	Концентрация иона, диффунд. в постороннем электролите	Концентрация постороннего электролита	Время от начала процесса до момента фотографирования t в сек.	tg β	β	Δβ	Δt	$v = \frac{\Delta\beta}{\Delta t}$
1	0,059 *M* Cd^{++}	0,2 *M* KCl	16485 21075	0,02947 0,02598	1°41′17″ 1°29′18″	719″	4590	$\frac{719}{4590} = 0,1567$
2		1 *M* KCl	7246 10146	0,03885 0,03895 0,03761	2°13′29″ 2° 9′14″	255″	2900	$\frac{255}{2900} = 0,08793$
3		0,1 *M* Na_2SO_4	10241 16380	0,04930 0,04363	2°49′21″ 2°29′54″	1167″	6139	$\frac{1167}{6139} = 0,1901$
4		0,2 *M* Na_2SO_4	17717 25503	0,04347 0,03574	2°29′21″ 2° 2′53″	1588″	7786	$\frac{1588}{7786} = 0,204$
5		1 *M* Na_2SO_4	11154 22526	0,04292 0,02570	2°27′27″ 1°28′20″	3547″	11372	$\frac{3547}{11372} = 0,3119$
6		1 *M* $(NH_4)_2SO_4$ и 1 *M* NH_4OH*	8302 14401	0,03922 0,03127	2°14′46″ 1°47′28″	1638″	6099	$\frac{1638}{6099} = 0,2685$
7	0,03333 *M* JO_3^-	2 *M* KOH	5750 8629	0,01439 0,01172	0°49′28″ 0°40′17″	551″	2879	$\frac{551}{2879} = 0,1914$
		1 *M* KNO_3	16385 17859	0,01423 0,01291	0°48′55″ 1°44′23″	272″	1474	$\frac{272}{1474} = 0,1845$

* NH_4OH является комплексообразующим электролитом.

Таблица 5

Изменения коэффициента диффузии иона кадмия в зависимости от концентрации хлористого калия и сернокислого натрия:

0,0147 *M* $CdCl_2 \cdot 2H_2O$ и 0,0147 *M* $CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$

$\frac{c_{KCl}}{c_{CdCl_2}}$	Найдено $D_{Cd^{++}} \cdot 10^6$ см²/сек	$\frac{c_{Na_2SO_4}}{c_{CdSO_4}}$	Найдено $D_{Cd^{++}} \cdot 10^6$ см²/сек
1,7	0,662	1,7	0,189
3,4	0,631	3,4	0,194
8,5	0,590	8,5	0,285
11,8	0,548	11,8	0,365
17	0,523	17	0,357

Величины коэффициентов диффузии Cd^{++} и иодат-иона в посторонних электролитах, содержащихся в растворе в большом избытке, мало изменяются с увеличением их концентрации. Например, для диффузии иона кадмия в KCl разница между средним значением $D_{Cd^{++}}$ и значениями,

Таблица 6

Дифференциальные коэффициенты Cd^{++} и JO_3^- в посторонних электролитах

Концентрация Cd^{++}, диффунд. в 1 *M* KCl	$D_{Cd^{++}} \cdot 10^5$ см²/сек.	Концентрация Cd^{++}, диффунд. в 1 *M* Na_2SO_4	$D_{Cd^{++}} \cdot 10^5$ см²/сек.	Концентрация JO_3^-, диффунд. в 1 *M* KNO_3 и 2 *M* KOH	$D_{JO_3^-} \cdot 10^5$ см²/сек.
				В 1 *M* KNO_3	
0,004	0,546	0,0047	0,375	0,008	1,76
0,0185	0,529	0,0281	0,371	0,012	1,68
0,0230	0,520	0,0362	0,365	0,021	1,63
				В 2 *M* KOH	
0,0318	0,512	0,0443	0,360	0,013	1,60
0,059	0,502	0,059	0,357	0,024	1,54
Среднее 0,522		Среднее 0,365			

приведенными в табл. 6, не превышает $+4,6-3,8\%$, а в случае диффузии Cd^{++} в Na_2SO_4 $+2,8-2,3\%$.

Среднее значение $D_{Cd^{++}}$ в 1 *M* Na_2SO_4 меньше средней величины $D_{Cd^{++}}$ в 1 *M* KCl. Коэффициент диффузии JO_3^-, диффундирующего в 1 *M* KNO_3 или в 2 *M* KOH, значительно больше, чем у иодата-калия диффундирующего в воду.

Изучение влияния природы и концентрации постороннего электролита на величину реального коэффициента диффузии иона показало, что в случае диффузии катиона в индифферентном электролите $D_{катиона}$ понижается по сравнению с значением коэффициента диффузии, вычисленного по формуле Нернста (для бесконечно разбавленного раствора). Для $D_{аниона}$ наблюдается противоположная картина. Величина коэффициента диффузии аниона, диффундирующего в постороннем электролите, возрастает по сравнению со значением коэффициента диффузии, вычисленного по формуле Нернста.

ВЫВОДЫ

1. Определены дифференциальные коэффициенты диффузии хлористого кадмия, сернокислого кадмия и иодата калия.

2. Показано, что экспериментальные значения коэффициентов диффузии значительно отличаются от вычисленных по теории Онзагера — Фуосса.

Если принять наблюденные значения за 100%, то в области разбавленных растворов (до 0,005 *M*) отклонения между экспериментальными данными и вычисленными для $-CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$ и KJO_3 составляют не более 10%.

3. Изучено влияние природы и концентрации постороннего электролита на величину коэффициента диффузии Cd^{++} и JO_3^-.

Показано, что в случае диффузии иона кадмия в постороннем электролите $D_{Cd^{++}}$ понижается по сравнению с коэффициентом диффузии, вычис-

ленным по уравнению Нернста. Среднее значение коэффициента диффузии иона кадмия в 1 M Na_2SO_4 на 30% меньше $D_{Cd^{++}}$ в 1 M KCl.

Величины коэффициентов диффузии Cd^{++} и иодат-иона в посторонних электролитах, содержащихся в растворе в большом избытке, мало изменяются с увеличением концентрации иона кадмия и JO_3^-. В случае диффузии иодат-иона в постороннем электролите коэффициент диффузии JO_3^- возрастает по сравнению с значением $D_{JO_3^-}$, вычисленным по формуле Нернста.

4. Впервые определены дифференциальные коэффициенты диффузии Cd^{++} и иодат-иона в посторонних электролитах, применяющихся в полярографическом анализе.

АН СССР
Институт геохимии и аналитической химии
им. акад. Вернадского
Москва

Поступила
3. X. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. П. Гохштейн, Журн. физ. химии, 26, 224, 1952.
2. И. В. Обреимов, О приложении френелевой диффракции света для физических и технических измерений, Изд-во АН СССР, 1945.
3. М. С. Хайкин, Журн. техн. физ., 19, 1370, 1949.
4. Г. Харнед и Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов, ИИЛ, перевод, 1952; Herbert S., Harned a. Arthur L. Levy, Journ. Amer. Chem., 71, 2781, 1949; Herbert S., Harned a. Robert M. Hudson, Journ. Amer. Chem. Soc., 75, 652, 1951.
5. Я. П. Гохштейн, Журн. аналит. химии, 8, 71, 1953.
6. Я. П. Гохштейн, Журн. физ. химии, 22, 871, 1948.

К ВОПРОСУ О ПРИРОДЕ ЭЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦИАЛА

Е. А. Каневский

В опубликованных работах [1] нами показано, что электродный потенциал металлического электрода представляет собою не разность потенциалов металл—раствор, а электрохимический потенциал электрона в металлической фазе полуэлемента, отнесенный к заряду электрона. Кроме того, в [1] и в ранее опубликованных работах было уточнено определение электродного процесса, протекающего на металлическом электроде. Можно ли распространить эти выводы на окислительно-восстановительные электроды, газовые электроды и электроды второго рода? Рассмотрение этого вопроса является задачей настоящего сообщения.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТДЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДНОГО ПРОЦЕССА

Реакция, протекающая в любом гальваническом элементе, состоит, как известно, из трех процессов: два из них происходят на границе фаз металл — раствор, а третий заключается в переходе электронов из металлической фазы одного полуэлемента в металлическую фазу другого полуэлемента. Последний процесс в реальных гальванических элементах не разделен на части, относящиеся к электродам, т. е. реакция, происходящая в реальных гальванических элементах, не разделена на отдельные электродные процессы.

Вместе с тем в технической и теоретической электрохимии весьма большую роль играют представления об электродных процессах и очень широко используются электродные потенциалы, которые являются количественной характеристикой именно электродных процессов, а не процессов, протекающих на границе фаз металл — раствор [1]. Поэтому точное определение электродных процессов представляет значительный интерес.

Для того чтобы дать определение отдельных электродных процессов, необходимо разделить процесс перехода электрона из металлической фазы одного полуэлемента в металлическую фазу другого полуэлемента на такие части, каждая из которых относилась бы только к одному из полуэлементов. Такое разделение действительно может быть произведено, как показано нами в другой работе [2]. Ввиду важности этого вопроса целесообразно рассмотреть его более подробно и в доступной форме*.

Переход электрона из металлической фазы 1 одного из полуэлементов в металлическую фазу 2 другого полуэлемента может быть необратимым, если мы, например, соединим металлы 1 и 2 коротким металлическим проводником. Однако при измерении э. д. с. и отдельных электродных потенциалов всегда создают условия, при которых этот процесс становится обратимым. Поэтому только этот случай представляет для нас интерес.

Из термодинамики известно, что величина максимальной работы обратимого процесса зависит только от начального и конечного состояния и

* Это соответствует пожеланию, выраженному при обсуждении работы [2] и в письмах, полученных нами через редакцию Журнала физической химии. Более подробное рассмотрение вопроса целесообразно также в связи с замечаниями Б. В. Эршлера [3].

не зависит от пути, по которому идет процесс. Поэтому с термодинамической точки зрения не должна иметь значения химическая природа металлического проводника 3, соединяющего фазы 1 и 2, — этим проводником может быть любой металл. Хорошо известно, что величина э. д. с. действительно не зависит от состава этого проводника. Больше того, с термодинамической точки зрения мы имеем право заменить реальный процесс перехода электрона из металла 1 в металл 2 через металлический проводник любым другим процессом при условии, что этот процесс будет обратимым и что в начальном состоянии электрон находится в металле 1, а в конечном — в металле 2.

Попытаемся разделить процесс перехода электрона из металла 1 в металл 2 через металлический проводник 3 на такие части, которые соответствовали бы отдельным электродным процессам. Можно, конечно, найти такую область или точку металла 3, в которой электрическое поле и химический потенциал электрона, т. е. его электрохимический потенциал, не были бы изменены ни под влиянием металла 1, ни под влиянием металла 2, а имели бы такую же величину, как в изолированном металле 3, и разделить процесс перехода электрона из металла 1 в металл 2:

$$\omega(1) \rightleftarrows \omega(2)_0, \qquad (1)$$

на части, соответствующие переходу электрона из 1 в такую область (точку) металла 3 и из нее в металл 2. Однако при этом каждая из частей, на которые мы разделим процесс (1), окажется связанной с металлом 3, ибо в любом металле электрохимический потенциал электрона представляет собою определенную конечную величину, различную для разных металлов. Очевидно, такое разделение процесса (1) на части, соответствующие электродным процессам, нельзя считать удовлетворительным, так как оно или свяжет все электродные процессы с определенным металлом 3, для чего нет оснований, или не позволит сравнивать электродные процессы между собою, если металл 3 — различный для разных электродных процессов.

Так как состояние электрона в металлах 1 и 2 полностью характеризуется электрохимическим потенциалом, то представляется естественным разделить процесс (1) на такие части, которые соответствовали бы переходу электрона из металла 1 в область или точку, в которой его электрохимический потенциал равен нулю, а оттуда в металл 2. Известно, что электрохимический потенциал электрона равен нулю в вакууме или в индифферентном газе в области, достаточно удаленной от тел, которые в них находятся. Поэтому необходимо установить, можно ли обратимо провести процесс (1) путем переноса электрона через индифферентный газ или вакуум.

Возможность обратимого переноса (выхода) электрона из металла в область вакуума вблизи его поверхности доказана обширным экспериментальным материалом термоэлектронной и фотоэлектронной эмиссии. Экспериментальным путем доказано также, что работа выхода электрона в гелий, аргон и азот, т. е. в индифферентные газы, такая же, как работа выхода в вакуум [4]. Однако переход электрона из металла 1 в металл 2 нельзя отождествить с суммой фотоэлектрического или термоэлектрического выхода электрона из металла 1 и противоположного процесса на металле 2. К этим процессам необходимо еще добавить перенос электрона в вакууме или индифферентном газе с поверхности металла 1 к поверхности металла 2.

Процесс перемещения электрона в пределах одной фазы может быть, конечно, и необратимым, например, если он протекает самопроизвольно и с конечной скоростью. Но этот процесс путем наложения электростатического поля может быть проведен обратимо, подобно процессу перехода электрона в металлическом проводнике, соединяющем металлы 1 и 2 при измерении э. д. с. компенсационным методом. Следовательно, обрати-

мый перенос электрона из металла 1 в металл 2 через вакуум или индифферентный газ осуществим.

Известно, что величины э. д. с. и электродных потенциалов зависят от внешнего давления. Эта зависимость в большинстве случаев не имеет практического значения, однако при общем рассмотрении процессов, происходящих в гальванических элементах, и электродных процессов мы не можем пренебречь ею и должны принять, что гальванический элемент находится не в вакууме, а в индифферентном газе.

Переход электрона из металла 1 в металл 2 через индифферентный газ можно провести, в частности, и так, чтобы электрон, обратимо перенесенный из металла в 1 в область индифферентного газа вблизи его поверхности, затем при помощи обратимого процесса был перенесен в такую область индифферентного газа, в которой электрохимический потенциал электрона равен нулю, и из этой области обратимо перенесен в металл 2.

Таким образом мы заменим обратимый процесс перехода электрона из металла 1 в металл 2, т. е. процесс (1), суммой двух обратимых процессов:

$$\omega(1) \rightleftarrows \omega(\text{иг})_0, \tag{2}$$

и

$$\omega(\text{иг})_0 \rightleftarrows \omega(2), \tag{3}$$

где $(\text{иг})_0$ — показывает, что электрон переходит в область индифферентного газа, в которой электрохимический потенциал электрона равен нулю.

Работа процесса (2) равна сумме работы выхода электрона из металла 1 и работы переноса электрона от поверхности металла в область индифферентного газа с нулевым электрохимическим потенциалом. Первое слагаемое связано только с металлом 1, второе — с величиной электростатического потенциала у поверхности металла 1, т. е. также не имеет отношения к металлу 2 и полуэлементу, составной частью которого он является. С другой стороны, работа процесса (3) связана только с металлом 2 и полуэлементом, составной частью которого он является. Итак, мы разделили единый в гальваническом элементе процесс (1) на две части (2) и (3), каждая из которых относится только к одному из электродов.

Помимо процессов (2) и (3) в гальваническом элементе происходят, как мы знаем, равновесные процессы на границе фаз металл—раствор. Соответствующие процессы в сочетании с процессами (2) и (3) и образуют электродные процессы, протекающие в элементе в противоположных направлениях. Рассмотрим типичные примеры электродных процессов.

Типичный пример электродного процесса на обратимом металлическом электроде:

$$1)\ Zn^{++}(\text{м}) + aq \rightleftarrows Zn^{++}_{aq}\ (\text{р}),$$

$$2)\ 2\omega\ (\text{м}) \rightleftarrows 2\omega\ (\text{иг})_0,$$

$$[Zn^{++} + 2\omega]\ (\text{м}) + aq \rightleftarrows Zn^{++}_{aq}\ (\text{р}) + 2\omega\ (\text{иг})_0,$$

где (м) означает металлическую фазу, (р) — раствор, индекс aq показывает, что ион гидратирован.

Типичный пример окислительно-восстановительного электродного процесса:

$$1)\ Fe^{++}_{aq}\ (\text{р}) + aq \rightleftarrows Fe^{+++}_{aq}\ (\text{р}) + \omega\ (\text{м}),$$

$$2)\ \omega\ (\text{м}) \rightleftarrows \omega\ (\text{иг})_0$$

$$Fe^{++}_{aq}\ (\text{р}) + aq \rightleftarrows Fe^{+++}_{aq}\ (\text{р}) + \omega\ (\text{иг})_0.$$

Типичный пример электродного процесса на газовом электроде:

$$1)\ \frac{1}{2}\,H_2\,(г) + aq \rightleftarrows H^+_{aq}\,(р) + \omega\ (м)$$

$$2)\ \omega\ (м) \rightleftarrows \omega\ (иг)_0$$

$$\frac{1}{2}\,H_2\,(г) + aq \rightleftarrows H^+_{aq}(р) + \omega\,(мг)_0.$$

где (г) означает газовую фазу полуэлемента.

Типичный пример электродного процесса на электроде второго рода

$$1)\ Hg\ (м) + Cl^-_{aq}\ (р) \rightleftarrows \frac{1}{2}\,Hg_2Cl_2\ (т) + aq + \omega\ (м)$$

$$2)\ \omega\ (м) \rightleftarrows \omega\ (иг)_0$$

$$Hg\ (м) + Cl^-_{aq}\ (р) \rightleftarrows \frac{1}{2}\,Hg_2Cl_2\ (т) + aq + \omega(\,иг)_0,$$

где (т) означает твердую фазу полуэлемента.

Таким образом, элементарный электродный процесс на любом обратимом электроде состоит из двух процессов: 1) равновесного процесса на границе фаз металл — раствор; 2) обратимого перехода одного или нескольких электронов из металлической фазы полуэлемента в область индифферентного газа, в которой электрохимический потенциал электрона равен нулю*.

ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ЭЛЕКТРОНА В МЕТАЛЛЕ

В течение десятилетий электродный потенциал отождествляли с разностью потенциалов металл—раствор. Однако такое понимание смысла электродного потенциала оказалось не совместимым с экспериментальными фактами, в частности с величинами электродных потенциалов в точках нулевого заряда, полученными А. Н. Фрумкиным и его школой [7]. Неправильность отождествления электродного потенциала и разности потенциалов металл—раствор стала ясной также вследствие неудачи многочисленных попыток термодинамического вычисления абсолютных величин электродных потенциалов. Бесплодность этих попыток, как показано нами [1,8], была обусловлена именно отождествлением электродного потенциала с разностью потенциала металл—раствор и ошибочным отождествлением электродного процесса с равновесным процессом на границе фаз металл—раствор.

На основе уточнения определения процесса, происходящего на обратимом металлическом электроде, не только стало возможным вычисление абсолютной величины электродного потенциала [6,9], но было также развито новое представление о том, что электродный потенциал характеризует электроны в металлической фазе полуэлемента (электроде). Поэтому можно ожидать, что рассмотренное в предыдущем разделе уточненное определение электродного процесса на различных обратимых

* По мнению Герни [5], окислительно-восстановительные процессы и другие электрохимические процессы можно рассматривать, как изменение валентности иона в растворе. Это представление об электродных процессах чрезмерно преувеличивает физическую сторону электрохимических явлений, оставляя для химических изменений при электродных процессах второстепенную роль налагающегося, вторичного явления. Вместе с тем следует отметить, что по мнению Герни в результате окислительно-восстановительной реакции электрон удаляется из иона, находящегося в растворе, в вакуум. В этом отношении работы Герни, Е. Н. Гапона [6] и автора являются работами одного направления — направления, отрицающего правильность представлений Нернста о тождестве электродного процесса и равновесного процесса на границе фаз металл — раствор.

электродах позволит дать новое, правильное решение вопроса о природе электродного потенциала не только металлического, но и других обратимых электродов.

Согласно определению электродного процесса на обратимых электродах, которое дано в предыдущем разделе, вся работа отдельного электродного процесса совершается именно во второй его части — при обратимом переходе электрона из металла в область индифферентного газа, достаточно удаленную от тел, находящихся в нем, ибо работа первой части равновесного процесса на границе фаз металл—раствор равна нулю. Следовательно, не только в случае обратимых металлических электродов, но и для всех других электродов, если процесс на границе фаз металл—раствор является равновесным, максимальная молярная работа электродного процесса

$$A_e = Nz(\alpha_{\omega m})_\infty = -z(\eta_{\omega m})_e, \tag{4}$$

где N — число Авогадро, $(\alpha_{\omega m})_\infty$ — работа переноса электрона из металла в бесконечность, $(\eta_{\omega m})_e$ — электрохимический потенциал электрона в металлической фазе (электроде), z — число электронов, выходящих из металла при элементарном электродном процессе.

Кроме этого положения при рассмотрении вопроса о природе электродного потенциала металлического электрода [1] мы опирались еще на второе положение, заключающееся в том, что электродный потенциал является мерой способности электродного процесса производить работу:

$$\varepsilon_t = \frac{A_e}{zF} = -\frac{\Delta\Phi_e}{zF}, \tag{5}$$

где ε_t — термодинамический (абсолютный) электродный потенциал, $\Delta\Phi_e$ — свободная энергия электродного процесса*.

Уравнение (5) представляет собою вывод из следующих исходных положений [1]: 1) процесс, происходящий в гальваническом элементе, равен сумме электродных процессов, поэтому максимальная работа гальванического элемента

$$A_E = A_{e1} + A_{e2}, \tag{6}$$

где A_{e1} и A_{e2} — максимальные работы электродных процессов; 2) э. д. с. гальванического элемента E является мерой способности процесса, протекающего в нем, производить работу

$$E = \frac{A_E}{zF}, \tag{7}$$

3) э. д. с. гальванического элемента равна алгебраической сумме электродных потенциалов

$$E = \varepsilon_{t1} + \varepsilon_{t2}, \tag{8}$$

где ε_{t1} и ε_{t2} — термодинамические (абсолютные) электродные потенциалы.

Положения, выражаемые уравнениями (6), (7) и (8), справедливы, конечно, не только для обратимых металлических электродов, но и для всех других обратимых электродов, поэтому уравнение (5), являющееся выражением термодинамического смысла электродного потенциала, справедливо для всех обратимых электродов.

* По другой терминологии — изменение изобарного потенциала при электродном процессе.

Из уравнений (4) и (5) следует, что

$$\varepsilon_t = \frac{(\eta_{\omega m})_\infty}{(-F)} = \frac{(\eta_{\omega m})_e}{N} \frac{1}{\omega}, \tag{9}$$

т. е. что электродный потенциал любого обратимого электрода характеризует электроны в металлической фазе полуэлемента и представляет собою работу переноса электрона из этой фазы в бесконечность, отнесенную к элементарному заряду. Так как эта работа равна электрохимическому потенциалу электрона в металле, взятому с обратным знаком, то второй, эквивалентной формулировкой смысла электродного потенциала является определение его, приведенное в введении для обратимого металлического электрода: электродный потенциал любого обратимого электрода представляет собой электрохимический потенциал электрона в металлической фазе полуэлемента, отнесенный к заряду электрона.

Величина $(\eta_{\omega m})_e$ характеризует моль электронов, а ω — заряд одного электрона, поэтому целесообразно переписать уравнение (9) так:

$$\varepsilon_t = \frac{\bar{\mu}_{\omega e}}{\omega}, \tag{10}$$

где $\bar{\mu}_{\omega e}$ — электрохимический потенциал одного электрона в металлической фазе полуэлемента (электроде).

Уравнения (5) и (10) выражают различные особенности обратимых электродных потенциалов. При рассмотрении природы электродного потенциала металлического электрода [1] мы указывали, что уравнение (5) выражает термодинамический смысл электродного потенциала, а уравнение (9)—его физический смысл. Теперь, когда мы выяснили, что уравнения (5) и (10) справедливы для всех обратимых электродов, можно в еще более ясной форме показать различие и взаимосвязь особенностей электродного потенциала, выражаемых этими уравнениями.

Известно, например, что окислительно-восстановительные процессы могут протекать без участия металлической фазы. С другой стороны, количественной характеристикой окислительно-восстановительных процессов являются, как известно, окислительно-восстановительные потенциалы, которые измеряются обычным электрохимическим путем — при помощи гальванического элемента, на одном из электродов которого происходит окислительно-восстановительный процесс, но уже в виде электродного процесса.

Уравнение (5) выражает ту особенность обратимых электродных потенциалов, в частности окислительно-восстановительных потенциалов, что все они являются мерой свободной энергии электродного процесса, независимо от механизма протекания этого процесса, являются термодинамическими величинами, характеризующими электродную реакцию, так же как ее характеризует, например, теплота реакции. Именно поэтому окислительно-восстановительные электродные потенциалы, измеренные в специальных условиях — в гальваническом элементе и при помощи электрода сравнения, могут быть использованы для количественной характеристики окислительно-восстановительных процессов, протекающих вне гальванического элемента и без участия металлической фазы (электрода).

С другой стороны, уравнение (10) показывает, что термодинамические (абсолютные) электродные потенциалы, однозначно характеризующие электродные процессы, действительно являются в известном смысле потенциалами электродов. Например, потенциал любой окислительно-восстановительной системы при проведении соответствующего процесса с участием индифферентного металла получает следующее конкретное выражение: электрохимический потенциал электрона в этом металле (электроде) становится рав-

ным свободной энергии окислительно-восстановительного процесса, протекающего с его участием в качестве передатчика электронов. То же самое имеет место согласно уравнению (10) и при любом другом обратимом электродном процессе — при всем разнообразии роли металлической фазы в этих процессах и глубоком различии ряда других их особенностей.

Уравнение (10) показывает, таким образом, что любой обратимый электродный потенциал характеризует электроны в металлической фазе полуэлемента (электроде), и именно это мы имеем в виду, когда говорим, что уравнение (10) является определением физического смысла обратимого электродного потенциала.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что электродный процесс на любом обратимом электроде состоит из двух процессов: 1) равновесного процесса на границе фаз металл — раствор; 2) обратимого перехода электрона из металла (электрода) к нулевому уровню электрохимического потенциала в индифферентном газе.

2. Показано, что все обратимые электродные потенциалы имеют один и тот же термодинамический и физический смысл. Все они являются мерой способности электродного процесса производить работу и все характеризуют электроны в металлах (электродах), а именно, представляют собою электрохимический потенциал электрона в металле (электроде), отнесенный к заряду электрона.

Поступила
5.X.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Каневский, Журн. физ. химии, 27, 296, 1953; 28, 1228, 1954.
2. Е. А. Каневский, Журн. физ. химии, 25, 854, 1951.
3. Б. В. Эршлер, Успехи химии, 21, 237, 1952.
4. А. Юз и Л. Дюбридж. Фотоэлектрические явления, ОНТИ, 1936.
5. Р. Герни, Ионы в растворе, ГОНТИ, 1938.
6. Е. Н. Гапон, Журн. физ. химии, 20, 1025, 1209, 1946; ДАН, 56, 707, 1947.
7. А. Н. Фрумкин и А. Городецкая, Zs. phys. Chem., 136, 215, 451, 1928; А. Н. Фрумкин и Ф. Сервис, Журн. физ. химии, 1, 52, 1930.
8. Е. А. Каневский, Журн. физ. химии, 22, 1397, 1948.
9. Е. А. Каневский, Журн. физ. химии, 26, 633, 1952.

О ВЛИЯНИИ ПРИМЕСЕЙ НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕДИ ИЗ ПИРОФОСФАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Е. А. Укше и А. И. Левин

Посторонние катионы тяжелых металлов и галоидные ионы являются наиболее вероятными примесями в электролите, влияющими на процесс электроосаждения меди. Было показано, например, что наличие в медном сернокислом электролите мышьяка и сурьмы заметно ухудшает качество катодного осадка, в то время как цинк, железо и никель практически на него не влияют [1]. Примеси свинца, таллия, кадмия, серебра, цинка и др. особенно влияют на катодный процесс при электроосаждении меди из цианистого электролита [1]. Действие подобных катионов, даже в очень незначительных концентрациях (0,01—0,10 г/л), весьма существенно зависит от плотности тока, некоторые из них ($Ag^{\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$) обычно понижают поляризацию; наоборот, такие как свинец и таллий, повышают ее.

Влияние анионов Cl', Br' и J' на катодный процесс в сернокислом электролите специально исследовалось Яо Ю-Лином [2], Винклером [3] и др., однако результаты этих работ оказались несколько противоречивыми. Так, Яо Ю-Лин нашел, что добавки галоген-ионов вызывают увеличение поляризации меди, причем это увеличение с ростом концентрации добавки проходит через максимум. Во второй работе применялась смешанная добавка Cl, Br' и J' с желатиной, причем было найдено, что в этих условиях катодная поляризация с увеличением концентрации примеси проходит через минимум. В обеих работах подчеркивается, что галоген-ионы могут быть расположены в следующий ряд по мере увеличения эффективности их действия

$$J < Cl' > Br'.$$

Добавление галоидов способствует измельчению кристаллической структуры осадка. Объяснение найденному эффекту сводится примерно к тому, что наличие галоидов приводит к образованию осадков CuCl, CuBr, CuJ и нарушению равновесия:

$$Cu + Cu^{\cdot\cdot} \rightleftarrows 2\,Cu^{\cdot},$$

причем действие их тем сильнее, чем меньше растворимость образующихся осадков. Особое действие иода связывается со снижением его эффективности благодаря реакции

$$2\,CuJ_2 \rightarrow 2\,CuJ\downarrow + J_2.$$

Исследования влияния галоидов на катодный процесс в комплексных электролитах не проводились, что особенно касается медно-пирофосфатных растворов, вообще недостаточно изученных. Имеется лишь указание К. Н. Несмеяновой [4] о том, что в присутствии железа и свинца осадок меди ухудшается.

Настоящее сообщение посвящено результатам изучения влияния различных примесей на катодный процесс в медно-пирофосфатном электролите.

Методика опытов была следующей: электролиз проводился в ячейке с платиновыми омедненными анодами. Растворы готовились на дестиллированной воде из реактивов марки химически чистые. Особое внимание было уделено предотвращению загрязнений электролита.

Площадь катода обычно составляла около 0,96 см², в опытах с определением выходов по току площадь катода была 15 см².

Температура электролита поддерживалась 25 + 0,2° С. Все измерения проводились со стандартными растворами состава 0,20 моль/л $CuSO_4$ + 0,45 моль/л $Na_4P_2O_7$ или 0,20 моль/л $CuSO_4$ + 0,50 моль/л $Na_4P_2O_7$.

Качество медных осадков изучалось визуально, выход по току при помощи кулонометра, электродные потенциалы измерялись специально проградуированным катодным вольтметром ЛЛПУ-1.

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ ЖЕЛЕЗА И СВИНЦА

Катодная поляризация. Железо вводилось в электролит в виде соли $Fe_2(SO_4)_3$, свинец — в форме $Pb(CH_3COO)_2$ В параллельных контрольных опытах поляризация определялась в чистом электролите.

Результаты измерений приведены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние катионов свинца и железа на катодную поляризацию меди в пирофосфатном электролите

Электролит	Добавка посторонного катиона	Концентрация г-экв/л	Плотность тока в mA/см²									
			0,30	0,43	0,57	0,71	0,85	1,00	1,28	1,42	1,70	1,86
0,2 *M* $CuSO_4$ + + 0,5 *M* $Na_4P_2O_7$	—	—	160	216	250	280	307	331	376	418	455	470
	$Pb^{\cdot\cdot}$	0,002	—	—	206	238	270	298	335	365	380	388
	$Pb^{\cdot\cdot}$	0,004	—	—	200	233	265	295	337	367	380	385
	$Pb^{\cdot\cdot}$	0,008	—	—	200	236	275	303	342	362	368	372

Электролит	Добавка посторонного катиона	Концентрация г-экв/л	Плотность тока в mA/см²									
			0,25	0,38	0,50	0,64	0,70	0,88	0,95	1,08	1,20	1
0,2 *M* $CuSO_4$ + + 0,45 *M* $Na_4P_2O_7$	—	—	130	200	230	260	270	300	315	330	350	355
	$Pb^{\cdot\cdot}$	0,01	92	125	175	207	225	255	260	282	292	300
	$Pb^{\cdot\cdot}$	0,02	92	135	165	205	222	255	270	292	300	305
	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	0,005	105	170	200	225	232	255	262	275	283	287
	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	0,01	135	175	200	220	230	250	255	265	270	275
	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	0,02	130	160	185	205	215	235	242	250	255	260

Как следует из приведенных данных, свинец и железо заметно снижают катодную поляризацию, причем это снижение не зависит от концентрации добавки, при изменении последней от 0,002 до 0,02 *N*. Следует отметить, что при добавлении к медно-пирофосфатному электролиту раствора соответствующей добавки сначала образуется осадок, который затем растворяется при энергичном взбалтывании. Это обстоятельство указывает на образование пирофосфатных комплексов свинца и железа. Причины деполяризации кроются, повидимому, в образовании металлических сплавов меди с металлами примеси.

Выход по току и качество осадка. Исследование выхода по току меди при веделении ее из раствора 0,20 моль/л $CuSO_4$ + + 45 моль/л $Na_4P_2O_7$ показало, что введение ионов свинца и железа несколько увеличивает кажущийся выход меди (табл. 2).

Таблица 2

Влияние добавок свинца и железа на выход по току меди в %

Добавка	Концентрация	*i*, mA/см²			
		1,0	[illegible],0	3,0	4,0
Fe	0,02	104	120	119	115
Pb	0,01	102	104	108	—

При этом осадки, получаемые из электролита, содержащего железо, имели грязнобурый оттенок, а покрытия, получаемые из электролита с примесью свинца, по внешнему виду почти не отличались от нормальных осад-

ков меди, если концентрация свинца меньше 0,05 N. В противном случае (при содержании свинца 0,05—0,1 N) осадки становились желтыми. Все эти обстоятельства указывают на совместное осаждение железа и свинца с медью, что и было подтверждено качественным анализом [5]. Железо определялось после осаждения меди в виде сульфида по реакции роданатом (красное окрашивание) и капельным методом с ферроцианидом калия (синее окрашивание). Свинец определялся осаждением разбавленной серной кислотой и по реакции с хроматом калия. Все определения показали присутствие металла примеси в осадке.

Можно, следовательно, считать установленным, что даже очень незначительные примеси свинца и железа оказывают вредное влияние на структуру и свойства катодного осадка, образующегося в меднопирофосфатном электролите. Полученные результаты показывают также возможность использования пирофосфатных электролитов для гальванического осаждения сплавов типа свинцовой бронзы.

Дальнейшая разработка этого вопроса представляет несомненный практический интерес.

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ ГАЛОИДОВ

Катодная поляризация. В электролит, содержащий 0,20 моль/л $CuSO_4$ + 0,45 моль/л $Na_4P_2O_7$, вводились добавки иодистого калия, бромистого калия и хлористого калия в количестве до 60 моль/л. Результаты измерения катодной поляризации в присутствии этих добавок воспроизведены на рис. 1. Здесь бросается в глаза отсутствие какого-либо параллелизма между действием различных галоидов на величину поляризации.

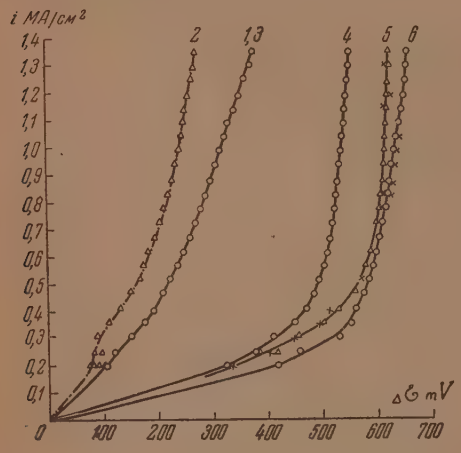


Рис. 1. Влияние галоидов на катодную поляризацию меди в растворе 0,20 M $CuSO_4$+0,45 M $Na_4P_2O_7$, при 25°С. *1*—без добавок, *2*—добавка Cl-иона (10—60 мг/л KCl), *3*—добавка KBr, *4*—добавка KJ (10 мг/л), *5*—добавка KJ (20 мг/л), *6*—добавка KJ (50 мг/л)

Ионы Cl′ снижают поляризацию на 100—150 mV, причем это снижение не зависит от концентрации добавки, при изменении последней в интервале 10—60 мг/л.

Добавление бромистого калия, наоборот, практически не оказывает никакого влияния на катодную поляризацию даже при концентрации добавки 60 мг/л. Что касается добавки иодистого калия, то она приводит к очень сильному (на 350—450 mV) возрастанию поляризации, зависящему от концентрации J′-ионов.

Здесь уместно отметить, что прибавление в электролит иодистого тетрабутиламмония $[(C_4H_9)_4N]J$ также приводит к увеличению катодной поляризации [6], хотя ион тетрабутиламмония в отсутствие иода не тормозит, а ускоряет катодный процесс [6].

Влияние концентрации KJ на катодную поляризацию при осаждении меди при постоянной плотности тока иллюстрируется рис. 2.

Выход по току и качество осадка. Измерения выходов по току показали, что добавка галоидных ионов практически не оказывает на них никакого влияния. Наоборот, качество меди в значительной степени определяется присутствием указанных примесей.

В присутствии Cl′- и Br′-ионов осадки становятся менее блестящими. При наличии в растворе заметных количеств иода осадок темнеет, а после промывки и высушивания быстро покрывается пленкой фиолетового цвета; следует заметить, что при больших плотностях тока (2—3 mA/см²) подобное явление отсутствует.

При обсуждении полученных результатов прежде всего следует учитывать, что растворимость галоидных соединений меди уменьшается в ряду Cl > Br > J, так как соответствующие произведения растворимости при 25° C равны [7]:

для CuCl — $1{,}02\cdot10^{-6}$—$1{,}8\cdot10^{-7}$

» CuBr — $4{,}15\cdot10^{-8}$—$5{,}3\cdot10^{-9}$

» CuJ — $1{,}1\cdot10^{-12}$—$5{,}0\cdot10^{-12}$

Так как константа нестойкости медно-пирофосфатного комплекса по различным данным лежит между 10^{-9} и 10^{-11} [8], естественно ожидать в присутствии J′-ионов смещения равновесия $Cu^{+} \rightleftarrows Cu^{++}$ в сторону одновалентных ионов меди и образования осадка CuJ.

Во всяком случае при добавлении больших количеств иодистого калия к пирофосфатномедному электролиту последний приобретает зеленую окраску, что указывает на образование иодистого комплекса одновалентной меди. Коллоидная взвесь CuJ, заряжаясь положительно, может оседать на катоде, приводя к увеличению поляризации и к ухудшению качества осадка. При больших отрицательных потенциалах, наоборот, может иметь место десорбция коллоидных частичек, приводящая к исчезновению эффекта торможения.

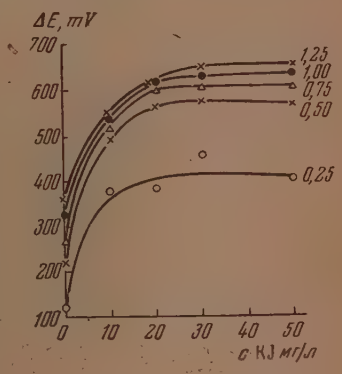


Рис. 2. Зависимость катодной поляризации меди при осаждении ее из раствора 0,20 *M* $CuSO_4$ + + 0,45 *M* $Na_4P_2O_7$ и 25°C от концентрации иодистого калия при различных плотностях тока (в mA/см²)

Особое действие Cl′-ионов может быть связано с их общеизвестной способностью активировать поверхность и разрушать пассивную пленку, понижая тем самым потенциал осаждения.

Другая точка зрения на причины повышения поляризации J′-ионами может быть сведена к тому, что анионы, адсорбируясь, увеличивают отрицательное значение ψ_1-потенциала и таким образом тормозят процесс восстановления $Cu(P_2O_7)^{6-}$-ионов. При этом, очевидно, адсорбция отрицательных ионов иода возможна лишь в области потенциалов, близких к потенциалу нулевого заряда меди (+0,12 V). Ионы Cl′ и Br′ подобного эффекта не дают, повидимому, вследствие их меньшей адсорбционной активности. Однако подобная гипотеза не дает самостоятельного объяснения для эффекта снижения поляризации в присутствии Cl′-ионов и потому не может быть принята безоговорочно.

ВЫВОДЫ

1. Изучено действие примесей свинца и железа на катодный процесс при осаждении меди из пирофосфатного электролита. Показано, что свинец и железо, осаждаясь с медью, вызывают деполяризацию и ухудшение качества осадка.

2. Исследовано влияние примесей J′, Cl′ и Br′ на работу медно-пирофосфатного электролита. Показано, что J-ионы увеличивают, а Cl′-ионы умень-

шают катодную поляризацию и оказывают отрицательное действие на качество осадк .

Уральский политехнический институт им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступила
5.X.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Лайнер, И. Т. Кудрявцев, Основы гальваностегии, 1, Металлургиздат, М., 1953.
2. Яо Ю-Лин, Trans. Electrochem. Soc., 86, 371, 1944.
3. Mandelcorn, W. McConnel, W. Gonvin, C. Winkle, J. Electrochem. Soc., 99, 78, 1952.
4. К. А. Несмеянова, Меднение стали в пирофосфатномедном электролите. Изд-во Мин. мест. пром., Москва, 1952.
5. Н. А. Танаев, Бесстружковый анализ, Металлургиздат, Москва — Свердловск, 1948.
6. А. И. Левин, Е. А. Укше, ДАН, 89, 1045, 1953.
7. Справочник химика, т. III, Госхимиздат, 1952.
8. Pogers, C. Reynolds, Journ. Amer. Chem. Soc., 71, 2081, 1949.

КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД ПРИМЕНЕНИЯ МЕЧЕНЫХ АТОМОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМА СЛОЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ И БИОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

II. ПОВЕДЕНИЕ АЦЕТАЛЬДЕГИДА ПРИ ХОЛОДНОПЛАМЕННОМ ОКИСЛЕНИИ БУТАНА

М. Б. Нейман и Г. И. Феклисов

О ВЫБОРЕ ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ

Разработанный нами кинетический метод применения меченых атомов для исследования механизма сложных химических процессов [1] мы решили применить для изучения поведения ацетальдегида при окислении бутана. Наш выбор объясняется рядом обстоятельств. Прежде всего, разработанные нами методы выделения и определения ацетальдегида, методы синтеза меченого ацетальдегида и методы определения его удельной активности полностью обеспечивают экспериментальную часть исследования.

Гораздо более существенной представляется нам вторая сторона проблемы, а именно, наличие в литературе большого числа нерешенных дискуссионных вопросов, затрагивающих самые существенные принципиальные стороны механизма окисления углеводородов.

Перечислим основные точки зрения, фигурирующие в литературе, на механизм образования и роль ацетальдегида при окислении углеводородов.

Н. Н. Семенов [2] считает, что ацетальдегид, как и другие альдегиды, образуется при распаде вторичных перекисных радикалов по схеме:

$$CH_3CH_2\ldots CH_2-\underset{\underset{-O-O}{|}}{CH}-CH_3 \rightarrow CH_3CH_2\ldots CH_2O + CH_3CHO \qquad (1)$$

Наряду с этим предполагается наличие радикально-цепного механизма окисления альдегидов, в том числе и ацетальдегида. На аналогичной точке зрения стоят В. Я. Штерн и С. С. Поляк [3] при трактовке своих опытов по окислению пропилена. Эти авторы считают, что ацетальдегид, образующийся при окислении пропилена, вступает в интенсивную реакцию окисления. Поэтому в цитированной работе делается различие между количествами образовавшегося и присутствующего в наличии ацетальдегида. Таким образом, указанные авторы, как и ряд других авторов в более ранних работах, полагают, что ацетальдегид, образующийся при окислении углеводородов, накопляется в количествах, зависящих от скоростей его образования и дальнейшего окисления. Весьма близкую точку зрения развивает Норриш в последних работах [4]. Схемы образования и расходования ацетальдегида при окислении углеводородов приводят в своей монографии Льюис и Эльбе [5]. Вопрос о поведении ацетальдегида имеет не только теоретическое, но и серьезное практическое значение.

Как известно, одной из задач современной химической промышленности является получение из сравнительно дешевого углеводородного сырья ценных кислородсодержащих продуктов, в том числе ацетальдегида.

Как показал Н. М. Эмануэль [6], концентрация ряда промежуточных продуктов, образующихся при окислении, достигает максимального значения, которое не может быть повышено изменением основных параметров процесса. Предельную концентрацию ацетальдегида при окислении пропилена наблюдали В. Я. Штерн и С. С. Поляк [3]. Если эта предельная концентрация определяется равенством скоростей образования и расходования ацетальдегида, то усилия исследователей, стремящихся повысить выход ацетальдегида при окислении углеводородов, должны быть направлены на поиски добавок или гетерогенных катализаторов, тормозящих окисление ацетальдегида.

Следует отметить, что Уббелоде в ряде работ [7,8] показал наличие торможения окисления ацетальдегида добавками напредельных углеводородов и рядом других веществ. В случае других причин, обуславливающих образование предельных концентраций альдегида, такое направление исследований может оказаться бесплодным.

Ясно, что более глубокая экспериментальная проверка теории динамического накопления ацетальдегида при окислении углеводородов могла бы сыграть большую

роль в развитии теоретических представлений об окислении и оказала бы существенное влияние на решение ряда производственных задач.

За последние годы ряд авторов, исследовавших механизм окисления предельных и непредельных углеводородов, склоняется к тому, что ацетальдегид играет существенную роль при образовании вырожденных разветвлений. Эту мысль, высказанную впервые. Н. Н. Семеновым [9], развили более подробно В. Я. Штерн и С. С. Поляк [10] и Норриш [4]. Н. Н. Семенов считает, что вырожденные разветвления с участием ацетальдегида могут быть объяснены более легким отрывом атома Н от карбонильной группы ацетальдегида, чем от метильных или метиленовых групп углеводородов.

Норриш считает, что вырожденные разветвления с участием альдегидов, в том числе и ацетальдегида, проходят через стадию образования перекисных радикалов по следующей схеме:

$$RCHO + O_2 \rightarrow [RCOOOH] \rightarrow RCOOH + O \quad (2)$$

$$RH + \dot{O} \rightarrow R + OH. \quad (3)$$

В. Я. Штерн полагает, что ацетальдегид при образовании вырожденных разветвлений вступает в реакцию с кислородом по схеме:

$$CH_3CHO + O_2 \rightarrow CH_2CHO + HO_2 \quad (4)$$

Добавки ацетальдегида в смесях углеводородов с кислородом резко сокращают период индукции холодного и горячего пламени, ускоряют окисление и расширяют область воспламенения. Бон [11] описал опыты по влиянию добавок ацетальдегида на окисление смесей этана с кислородом. Путем добавки 1% ацетальдегида этому автору удалось взорвать весьма медленно окисляющуюся при 300° С смесь $2C_2H_6 + O_2$.

Стиси [12] пытался повторить этот опыт при 450° С, причем оказалось, что описанные Боном результаты не удалось воспроизвести в этих условиях. Как показал в дискуссионной статье Бон, а позже Тоупсид [13], ацетальдегид действительно по-разному влияет на окисление углеводородов при низких и высоких температурах.

Инициирование окисления бутана добавками ацетальдегида было исследовано в работе М. Б. Неймана, А. А. Добринской и В. И. Гнюбкина [14].

Эти авторы показали, что добавленный ацетальдегид быстро расходуется, вызывая окисление бутана, связанное с образованием перекисей. Ацетальдегид, согласно Ньюпту и Торнесу [15], играет решающую роль при возникновении холодного пламени углеводородов. Эти авторы, исходя из результатов опытов по окислению пропана, утверждают, что образование холодного пламени связано с накоплением ацетальдегида до критической концентрации. При прохождении холодного пламени концентрация ацетальдегида падает. По данным В. Я. Штерна и С. С. Поляк [3], концентрация ацетальдегида при образовании холодных пламен пропилена практически не изменяется.

Существенную роль в теории окисления углеводородов играет вопрос о механизме деструктивного окисления. Как было нами показано, теория деструктивного окисления углеводородов не согласуется с результатами наших экспериментов по окислению меченого бутана [16]. Эта теория не согласуется также с результатами наших опытов по окислению ацетальдегида.

Между тем ряд опытов показывает, что ацетальдегид играет большую роль в механизме образования формальдегида при окислении углеводородов. Напомним только два факта. Мы показали, что формальдегид не образуется при медленном окислении ацетальдегида, но образуется в заметных количествах при его холоднопламенном окислении [17].

В работе В. Я. Штерна и С. С. Поляк [10] имеется указание на то, что добавки ацетальдегида к окисляющейся смеси тормозят образование формальдегида. Этот вывод трудно объяснить с точки зрения современного представления о цепном механизме окисления углеводородов, тем более что, по данным тех же авторов, добавки формальдегида не влияют на выход ацетальдегида.

Не менее интересен для теории вопрос о механизме образования окиси и двуокиси углерода при окислении и распаде ацетальдегида. Как было показано нами [17], двуокись углерода образуется при окислении ацетальдегида не только из окиси углерода, но и другим путем, вероятно, в результате термического распада перекисного радикала по схеме:

$$CH_3COO\dot{O} \rightarrow CH_3\dot{O} + CO_2 \quad (5)$$

В работе А. Ф. Луковникова и М. Б. Неймана [18], посвященной изучению окисления пропилена при помощи радиоуглерода, также приводятся данные, свидетельствующие о том, что окись и двуокись углерода образуются при окислении альдегидов, вероятно, по схемам:

$$HCO \rightarrow CO + \dot{H}, \quad (6)$$

$$HCOO\dot{O} \rightarrow \dot{O}H + CO_2, \quad (7)$$

$$CH_3C\dot{O} \rightarrow \dot{C}H_3 + CO. \quad (8)$$

Приведенные выше извлечения из ряда работ, посвященных окислению углеводородов, показывают, какое большое внимание уделяется в них роли ацетальдегида при окислении.

Мы полагали, что применение разработанного нами кинетического метода к исследованию роли ацетальдегида при окислении типичного представителя предельных углеводородов—бутана позволит получить новые экспериментальные данные и таким образом пролить свет на некоторые недостаточно выясненные вопросы теории окисления.

Разработанная нами для этих опытов методика эксперимента описана ниже.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для опытов по кинетическому методу использовалась эквимолекулярная смесь неактивного бутана с кислородом, к которой добавлялись различные количества меченого ацетальдегида, синтез которого был описан раньше [19, 20].

Опыты проводились в двух вариантах. В первом варианте добавки ацетальдегида вводились в окисляющуюся смесь после угасания холодного пламени. Во втором варианте ацетальдегид вводился в смесь в самом начале окисления.

Для указанных опытов применялись две отличающиеся друг от друга установки, описанные ниже.

Опыты с добавлением ацетальдегида в идущую реакцию окисления бутана мы проводили на установке, схема которой изображена на рис. 1.

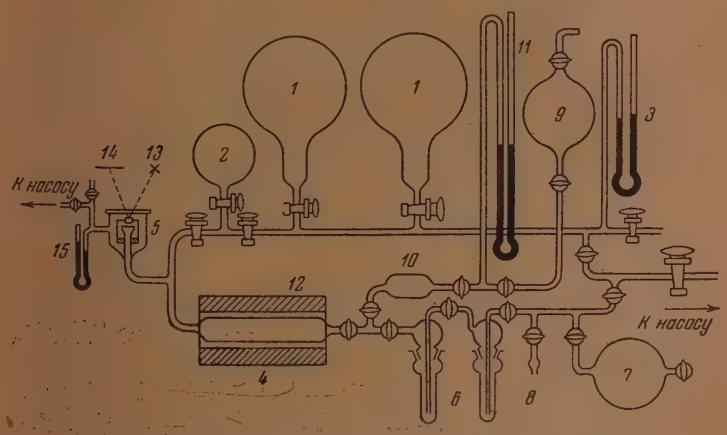


Рис. 1. Схема установки для проведения опытов по добавлению ацетальдегида в идущую реакцию окисления бутана

1 — сырьевые колбы; *2* — перепускной сосуд для бутано-кислородной смеси; *3* — манометр колб *1*, *2*; *4* — реакционный сосуд; *5* — мембранный манометр; *6* — ловушки; *7* — колба для продуктов, не конденсирующихся в жидком азоте; *8* — штуцер; *9* — колба с ацетальдегидом; *10* — перепускной сосуд для ацетальдегида; *11* — манометр сосуда *10*; *12* — электрическая печь; *13* — осветитель; *14* — шкала мембранного манометра; *15* — манометр колокола мембранного манометра

Смесь бутана и кислорода 1 : 1 готовилась нами в колбах *1*, газообразный ацетальдегид помещался в колбу *9*. Из колб *1* наполнялся перепускной сосуд *2* бутано-кислородной смесью до определенного давления, измеряемого манометром *3*. Из перепускного сосуда бутано-кислородная смесь подавалась в стеклянный реакционный сосуд *4*, обогреваемый электрической печью *12*. За изменением давления по ходу реакции мы следили при помощи мембранного манометра *5*.

После прохождения холодного пламени в реакционную смесь добавлялся ацетальдегид из перепускного сосуда *10*. Давление в последнем измерялось манометром *11*. Определив k — коэффициент перепуска из перепускного сосуда *10* в реакционный сосуд *4*, нагретый до температуры проведения опытов, мы по формуле:

$$p_1 = k\,(p - \pi) + \pi, \qquad (9)$$

где p_1 — давление в перепускном сосуде, π — давление в реакционном сосуде до перепуска, p —давление в реакционном сосуде после перепуска, k — коэффициент перепуска,рассчитывали давление в перепускном сосуде для заданного количества меченого ацетальдегида, впускаемого в реакционную смесь после прохождения холодного пламени.

Таким образом мы могли во время окисления бутана подавать в смесь необходимое количество меченого ацетальдегида.

Продукты реакции вымораживались в ловушках *6*, охлаждаемых жидким азотом. Неконденсирующиеся в жидком азоте продукты перепускались в эвакуированную колбу *7*. После проведения каждого опыта реакционный сосуд откачивался при помощи вакуумного насоса. Для накопления продуктов реакции в количествах, достаточных при измерении активности их соответствующих производных, мы проводили в идентичных условиях несколько десятков опытов.

Опыты по кинетическому методу с добавлением ацетальдегида в начале реакции окисления бутана мы проводили на установке, схема которой изображена на рис. 2. Принимая во внимание, что ацетальдегид при хранении с кислородом окисляется и

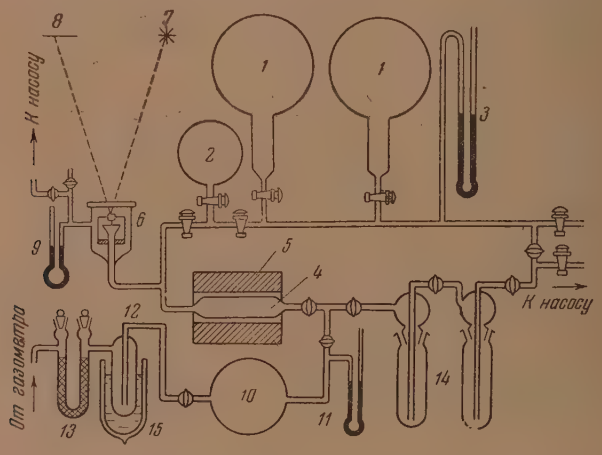


Рис. 2. Схема установки для проведения опытов по окислению бутана с добавлением ацетальдегида в начале реакции.

1 — сырьевые колбы; *2* — перепускной сосуд для смеси бутана с ацетальдегидом; *3* — манометр колб *1*, *2*; *4* — реакционный сосуд; *5* — электрическая печь; *6* — мембранный манометр; *7* — осветитель; *8* — шкала мембранного манометра; *9* — ртутный манометр колокола мембранного манометра; *10* — перепускной сосуд для кислорода; *11* — манометр колбы *10*; *12* — ловушка; *13* — трубка с хлористым кальцием; *14* — ловушка; *15* — сосуд Дьюара

образует значительное количество перекиси ацетила, которая может существенно изменить ход опытов по кинетическому методу, мы избегали предварительного смешения ацетальдегида с кислородом. Поэтому мы готовили заранее смесь бутана с ацетальдегидом и к ней добавляли определенное количество кислорода. Смесь бутана с ацетальдегидом, готовившаяся перед проведением экспериментов, находилась в колбах *1*. При проведении опытов смесью бутана с ацетальдегидом наполнялся перепускной сосуд *2* до определенного давления, из перепускной колбы смесь подавалась в обогреваемый электрической печью *5* стеклянный реакционный сосуд *4*. Туда же из перепускного сосуда *10* подавался кислород, прошедший осушку при помощи хлористого кальция, находящегося в трубке *13*, и вымораживания следов влаги в ловушке *12*, охлаждаемой жидким азотом. За изменением давления в реакционном сосуде по ходу реакции мы следили при помощи мембранного манометра *6*. Продукты реакции вымораживались в ловушках *14*, охлаждаемых жидким азотом. Те продукты реакции, которые в

жидком азоте не конденсировались, мы собирали в ловушке с силикагелем, которая охлаждалась жидким азотом. После каждого опыта реакционный сосуд откачивался при помощи вакуумного насоса.

Используя описанную выше аппаратуру и методику проведения экспериментов, мы провели несколько серий опытов, описанных ниже.

ОПЫТЫ С ДОБАВКАМИ МЕЧЕНОГО АЦЕТАЛЬДЕГИДА ПОСЛЕ ХОЛОДНОГО ПЛАМЕНИ БУТАНА

Для этой серии опытов применялась эквимолекулярная смесь 110 мм бутана +110 мм кислорода. Окисление этой смеси проводилось в стеклянном сосуде при $T = 306°C$. В указанных условиях период индукции

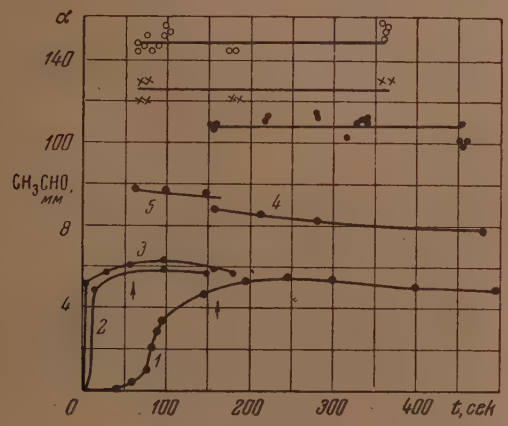


Рис. 3. Изменения концентрации и удельной активности ацетальдегида при окислении 110 мм бутана +110 мм кислорода с впуском меченого ацетальдегида после холодного пламени. *1, 2, 3* — изменение концентрации ацетальдегида при 306, 326, 336° С соответственно; *4, 5* — то же после добавки ацетальдегида при 306, 336° С соответственно; *6, 7, 8* — изменение удельной активности ацетальдегида $C^{14}H_3CHO$ при 306, 326, 336° С соответственно

холодного пламени был равен 80 сек. Далее в течение 15 сек. в смеси один за другим возникали три холодных пламени, связанные со скачками давления.

Образующийся при окислении бутана ацетальдегид мы определяли полярографическим методом с относительной точностью около 2%.

Как показали наши опыты, ацетальдегид во время периода индукции накопляется по экспоненциальному закону $Ae^{\varphi t}$, причем к концу периода индукции концентрация ацетальдегида достигала 0,98 мм. Во всех холоднопламенных вспышках концентрация ацетальдегида быстро нарастает. После угасания последнего холодного пламени концентрация ацетальдегида продолжает нарастать еще в течение 3 мин., достигая максимального значения $P = 5{,}5$ мм через 260 сек. после начала реакции. Далее концентрация ацетальдегида начинает медленно уменьшаться. Все эти факты хорошо видны из рассмотрения рис. 3, где на кривой *1*, проведенной через экспериментальные точки, показаны изменения концентрации ацетальдегида по ходу реакции.

Для опытов по кинетическому методу мы применяли меченый ацетальдегид $C^{14}H_3CHO$, который в количестве 3,4 мм впускался в реагирующую смесь через 1 мин. после угасания третьего холодного пламени. Момент впуска ацетальдегида указан на рис. 3 стрелкой. В разные моменты вре-

мени после добавки ацетальдегида реагирующая смесь выпускалась и содержание в ней ацетальдегида определялось полярографическим методом. Результаты этих определений изображены точками на кривой *4* (см. рис. 3). Эта кривая дает нам вид функции $x = f(t)$, которая необходима для проведения расчетов по кинетическому методу [1].

Следует отметить, что возрастание парциального давления ацетальдегида в точке впуска, вычисленное по данным полярографического анализа, в пределах погрешности эксперимента совпадает с приростом парциального давления ацетальдегида, рассчитанным по показаниям манометра, как было указано при описании методики эсперимента.

В различные моменты времени после добавки ацетальдегида реагирующая смесь выпускалась из реакционного сосуда, и продукты окисления вымораживались в ловушках, охлаждаемых жидким азотом. Накопив достаточное количество продуктов (для этого производилось 30 опытов в одинаковых условиях), мы осаждали альдегиды в виде димедоновых производных и отделяли друг от друга димедонаты формальдегида и ацетальдегида [17]. Удельная активность осадков димедонатов определялась на торцовом счетчике, как описано в работе [20].

При этом оказалось, что все осадки формальдимедоната характеризуются нулевой удельной активностью. Что касается удельной активности димедонатов ацетальдегида, то по ходу процесса в пределах погрешности опытов она сохраняет постоянство. Результаты наших измерений удельной активности изображены точками на кривой *6* (рис. 3). Эта кривая дает вид функции $\alpha = \varphi(t)$, которая необходима для расчетов по кинетическому методу.

Опыты, аналогичные описанным, были поставлены нами при температурах 326 и 336°С. При повышении температуры период индукции холодного пламени закономерно сокращается, как видно из кривых *2* и *3* рис. 3, на которых также показано возрастание парциальных давлений ацетальдегида по ходу реакции при указанных температурах. В этих опытах наблюдалось только одно холодное пламя. Через 1 мин. после его угасания, в момент времени, отмеченный на рисунке стрелкой, мы вводили в смесь 3,4 мм ацетальдегида $C^{14}H_3CHO$. При этом парциальное давление ацетальдегида возрастало и дальше закономерно уменьшалось, как показывает кривая *5* на рис. 3 для реакции при 336°С.

Аналогичная кривая, полученная нами в опытах при 326°С, проходящая весьма близко к кривой *5*, не показана на рисунке.

Активности димедоновых производных альдегидов, выделенных в различные моменты времени в опытах при 336 и 326°С, были определены так же, как и в опытах при 306° С.

Удельные активности димедоновых производных формальдегида оказались равными нулю. В согласии с нашими выводами о механизме окисления ацетальдегида [17] этот факт показывает, что в условиях медленного окисления из ацетальдегида не образуется формальдегид.

Удельные активности димедонатов ацетальдегида, определенные для различного времени реакции, приведены крестиками на кривой *7* и кружками на кривой *8* рис. 3. Эти кривые $\alpha = \varphi(t)$ в соединении с ранее полученными функциями $x = f(t)$ позволяют при помощи кинетического метода оценить скорости образования и расходования ацетальдегида на последней стадии окисления бутана.

Как видно из рис. 3, удельная активность димедоната ацетальдегида по ходу реакции сохраняет свое постоянство в пределах погрешностей эксперимента. Это значит, что в условиях наших опытов:

$$\frac{d\alpha}{dt} \approx 0. \tag{10}$$

Приняв во внимание вторую основную формулу кинетического метода

$$\frac{d\alpha}{dt} = -\frac{w\alpha}{x}, \tag{11}$$

мы должны заключить, что в рассматриваемом нами случае при всех исследованных температурах $w \approx 0$. Это значит, что после угасания холодного пламени при окислении бутана и других неактивных продуктов, которые содержатся в реакционной смеси, ацетальдегид практически не образуется. Вставив значение $w = 0$ в первую формулу кинетического метода, мы получим следующее уравнение для кинетики расходования ацетальдегида:

$$\frac{dx}{dt} = kx. \qquad (12)$$

Положив $k = \text{const}$ и проинтегрировав последнее уравнение, получим

$$x = x_{t_1} e^{-k(t-t_1)}. \qquad (13)$$

Отложив полученные нами данные для изменения концентрации ацетальдегида x по ходу реакции в координатах $\lg x$ и t, получим прямые, по наклону которых можно определить значение k. Таким образом найдены следующие значения констант скоростей окисления ацетальдегида на последней стадии реакции:

$$k_{306} = 4{,}6 \cdot 10^{-4}\ \text{сек}^{-1}; \quad k_{336} = 11{,}5 \cdot 10^{-4}\ \text{сек}^{-1}.$$

Полученные значения констант позволяют оценить кажущуюся величину энергии активации этой реакции $E \approx 20$ ккал/моль.

Следует отметить, что без применения кинетического метода мы не могли бы получить указанные выше результаты. В самом деле, располагая только кривой $x = f(t)$, можно было бы объяснить падение концентрации ацетальдегида со временем превышением скорости расходования над скоростью его образования. Только применение кинетического метода позволило нам в первом приближении оценить скорости этих двух процессов в отдельности.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК АЦЕТАЛЬДЕГИДА НА СКОРОСТЬ ЕГО ОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ОКИСЛЕНИИ БУТАНА

Чтобы определить скорости образования и расходования ацетальдегида на первых стадиях окисления бутана, мы поставили ряд опытов с добавками ацетальдегида в начале реакции окисления бутана при 303°С и при начальном давлении $p = 220$ мм. Концентрация ацетальдегида по ходу реакции определялась полярографическим методом, как было описано выше.

Мы провели три серии опытов с различными добавками ацетальдегида. Состав смеси в первой серии опытов был следующим: 107,4 мм бутана + +2,6 мм ацетальдегида + 110 мм кислорода.

Изменение давления по ходу реакции изображено на рис. 4 (кривая *1*). На этом же рисунке показано, как изменялось парциальное давление ацетальдегида по ходу реакции (кривая *2*). Как видно из рисунка, период индукции холодного пламени, благодаря примеси ацетальдегида, сократился до 25 сек. Вместо трех холодных пламен имеет место одно холодное пламя. Кривая изменения концентрации ацетальдегида характеризуется минимумом при $t=5$ сек. и максимумом при $t=28$ сек.

Наши опыты показали, что в начале окисления ацетальдегид расходуется. При этом, вероятно, образуются в большом количестве радикалы, которые инициируют реакцию окисления бутана.

Аналогичные данные были получены М. Б. Нейманом, А. А. Добринской и В. И. Гнюбкиным [14] в опытах по исследованию влияния примеси ацетальдегида на процесс, идущий во время периода индкуции окисления бутана. В цитированной работе было показано, что параллельно с расходованием добавленного ацетальдегида в смеси образуются перекиси,

характерные для реакции окисления бутана. По виду нашей кривой можно сделать предварительное заключение о том, что при окислении бутана, инициированном добавкой ацетальдегида, образуются не только перекиси, но и другие продукты, в том числе ацетальдегид. Однако окончатель-

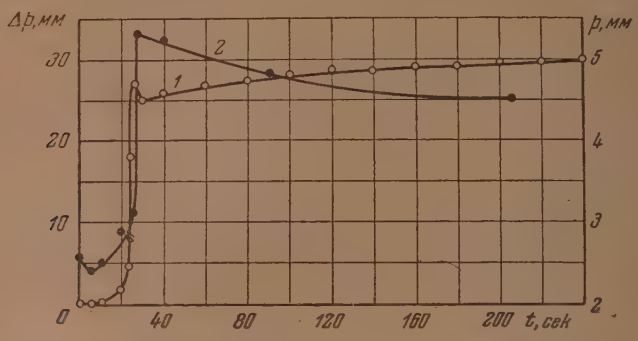


Рис. 4. *1* — Кинетическая кривая и *2* — кривая изменения парциального давления *p* ацетальдегида при окислении смеси 107,4 мм бутана +2,6 мм ацетальдегида +110 мм кислорода при 303° С (шкала справа)

ное качественное и количественное заключение о скоростях расходования и образования ацетальдегида можно сделать только при помощи кинетического метода.

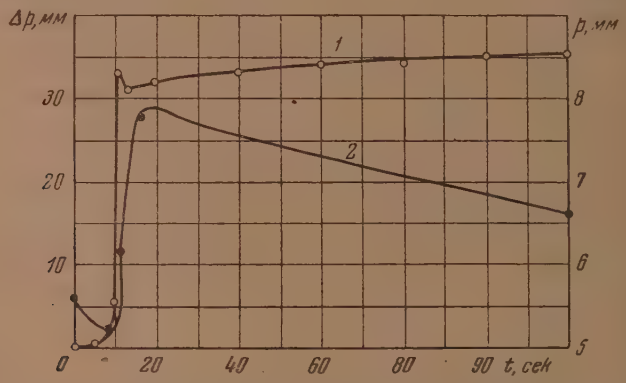


Рис. 5. *1* — Кинетическая кривая и *2* — кривая изменения концентрации ацетальдегида при окислении смеси 104,6 мм бутана +5,6 мм ацетальдегида +110 мм кислорода при 303° С

Для выяснения вопроса о характере окисления бутана под влиянием добавок больших количеств ацетальдегида мы провели еще две серии опытов со смесями: а) 104,6 мм бутана + 5,6 мм ацетальдегида + 110 мм кислорода; б) 102,8 мм бутана + 7,2 мм ацетальдегида + 110 мм кислорода.

Кривая прироста давления $\Delta p = f(t)$ для первой из упомянутых смесей изображена на рис. 5 (кривая *1*). Изменение парциального давления ацетальдегида в этих же опытах изображено на том же рисунке (кривая *2*). В этом опыте благодаря большей добавке ацетальдегида период индукции холодного пламени сократился до 11 сек.

При увеличении добавки ацетальдегида до 7,2 мм период индукции холодного пламени уменьшается до 8 сек., как это видно из рассмотрения

кривой *1* рис. 6, которая показывает изменение давления в последних опытах. Кривая *2* на этом же рисунке показывает результаты наших опытов по определению парциального давления ацетальдегида. Из рис. 4, 5 и 6 видно, что во всех исследованных нами случаях, независимо от величины добавки ацетальдегида, последний вначале быстро расходуется и лишь в конце периода индукции его концентрация начинает возрастать. При этом во всех случаях особенно быстрый рост концентрации ацетальдегида наблюдается в холодном пламени.

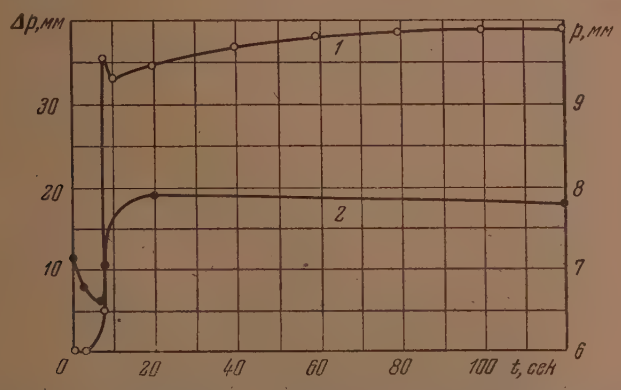


Рис. 6. *1* — Кинетическая кривая и *2* — кривая изменения концентрации ацетальгида при окислении смеси 102,8 мм бутана + 7,2 мм ацетальдегида +110 мм кислорода при 303° С

Следует также отметить, что величина падения парциального давления ацетальдегида в начале реакции тем больше, чем больше его начальная концентрация. Что касается последующего возрастания парциального давления ацетальдегида от минимума до максимума, то оно изменяется в противоположном направлении: при повышении начальной концентрации ацетальдегида от 2,6 до 7,2 мм, упомянутое значение $p_{мин.} - p_{макс.}$ уменьшается от 2,9 до 1,3 мм. В результате действия этих закономерностей максимальная концентрация ацетальдегида, накопляющегося при окислении бутана, мало изменяется по сравнению с количеством добавленного ацетальдегида. Этот рузультат напоминает установленный в работе Н. М. Эмануэля и З. К. Майзус [6] факт существования предельной концентрации ацетона при окислении пропана в присутствии бромистого водорода.

ОПЫТЫ С ДОБАВКАМИ МЕЧЕНОГО АЦЕТАЛЬДЕГИДА В НАЧАЛЕ РЕАКЦИИ ПРИ 303°С

Описанные выше опыты позволяют установить зависимость $x = f(t)$, что необходимо при применении кинетического метода. Для получения второй необходимой для применения этого метода зависимости $\alpha = \varphi(t)$ мы определили удельную активность образцов димедоната ацетальдегида, выделенных в различные моменты времени из продуктов окисления смесей, содержащих добавку 2,6 мм $CH_3C^{14}HO$. Результаты наших определений показали, что в течение первых 5 сек. реакции удельная реактивность ацетальдегида практически не изменяется. На протяжении времени от 5 до 28 сек. удельная активность ацетальдегида закономерно уменьшается. На более поздней стадии реакции от 28 до 90 сек. удельная активность практически не изменяется.

Кривые $x = f(t)$ и $\alpha = \varphi(t)$, необходимые для расчетов по кинетическому методу, изображены на рис. 7. На рисунке область холодного пламени заштрихована.

Для расчетов по кинетическому методу необходимо знать значения производных $\frac{dx}{dt}$ и $\frac{d\alpha}{dt}$. Эти значения, найденные нами графическим методом, приведены в табл. 1 вместе с другими необходимыми для расчетов данными.

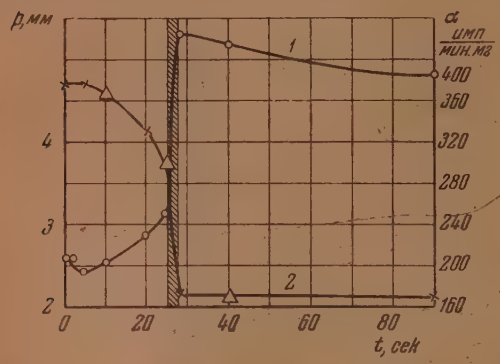


Рис. 7. *1* — кривая изменения концентрации ацетальдегида и *2* — кривая изменения его удельной активности при холоднопламенном окислении смеси 107,4 мм бутана +2,6 мм $CH_3C^{14}HO$ +110 мм кислорода при 303° С

Пользуясь приведенными в табл. 1 данными, мы рассчитали значения w по формуле:

$$w = -\frac{x}{\alpha}\frac{d\alpha}{dt}. \qquad (14)$$

Найдя значение w, мы вычислили значения kx по формуле:

$$kx = w - \frac{dx}{dt}. \qquad (15)$$

Результаты расчетов приведены в двух последних столбцах табл. 1. Из данных, собранных в табл. 1, видно, как сильно изменяются по ходу реакции скорости расходования и образования ацетальдегида.

Для наглядности на рис. 8 схематически изображены кривые $kx = F(t)$ (сплошная линия) и $w = \Phi(t)$ (пунктирная линия). Рассмотрение кривых, изображенных на рис. 8, показывает, что широко распространенное в настоящее время представление о том, что при окислении углеводородов одновременно идут процессы образования и расходования ацетальдегида со сравнимыми скоростями, не оправдывается в изученном нами случае. Если разбить весь процесс окисления бутана, инициированного ацетальдегидом, на три зоны, указанные на рис. 8, то в первой и третьей зоне мы

Таблица 1

Скорости образования и расходования ацетальдегида при холоднопламенном окислении смеси 107,6 мм бутана + 2,6 мм $CH_3C^{14}HO$ + 110 мм кислорода при 303° С

t, сек.	x, мм	α, имп./мин. мг.	$\frac{dx}{dt}$	$-\frac{d\alpha}{dt}$	w, $\frac{мм}{сек.}$	kx, $\frac{мм}{сек.}$
1	2,6	375				
3	2,5	375	—0,04	0	0	0,04
5	2,45	375				
15	2,65	350	0,03	3,2	0,024	0
25	3,1	310				
26	4,0	280	0,73	46,7	0,67	0
28	5,3	170				
34	5,25	170	0,008	0	0	0,008
40	5,2	170				
50	5,1	170	0,01	0	0	0,01
60	5,0	170				
75	4,9	170	0,007	0	0	0,007
90	4,8	170				

наблюдаем измеримую скорость расходования ацетальдегида и очень малую, близкую к нулю, скорость его образования.

Во второй зоне мы встречаемся с весьма большими скоростями образования и весьма малыми близкими к нулю скоростями расходования ацетальдегида. Полученные нами данные удовлетворительно согласуются друг с другом. В частности, весьма малые скорости образования и легко измеримые скорости расходования ацетальдегида на последних стадиях окисления получены в ряде серий опытов в широком интервале температур и при введении меченого ацетальдегида в различные моменты времени.

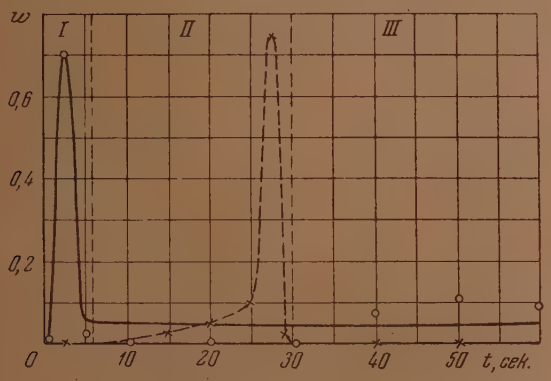


Рис. 8. Скорость расходования (сплошная линия; масштаб по оси ординат увеличен в 14 раз) и образования (пунктирная линия) ацетальдегида в смеси 107,4 мм бутана +2,6 мм ацетельдегида +110 мм кислорода при 303° С

Вывод о резком замедлении расходования ацетальдегида на второй стадии окисления подтверждается расчетами удельной активности ацетальдегида по правилу разбавления. Результаты таких расчетов изображены на рис. 7 треугольниками. Как видно из рис. 7, рассчитанные таким образом величины удовлетворительно ложатся на экспериментальную кривую.

ВЫВОДЫ

1. Кинетическим методом изучено поведение ацетальдегида в реакции окисления бутана при 303°С.

2. Показано, что на первых стадиях реакции окисления бутана наблюдается быстрое образование ацетальдегида, которое резко замедляется при окислении бутана после угасания холодного пламени.

3. Доказано, что ацетальдегид сравнительно медленно расходуется во время распространения и после угасания холодного пламени.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
20. X. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Б. Нейман, Журн. физ. химии, 28, 1235, 1954.
2. Н. Н. Семенов, Усп. химии, 20, 673, 1951.
3. В. Я. Штерн, С. С. Поляк, Журн. физ. химии, 27, 341, 1953.
4. H. C. Bailey, R. W. G. Norrish, Proc. Roy. Soc., A212, 311, 1952.
5. B. Lewis, G. Elbe, Combustion, Flames and Explosions of Gases, N. Y., 1951.
6. З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, 87, 497, 1952.
7. N. Y. H. Small, A. R. Ubbelohde, Journ. Chem. Soc., 723, 1950.

8. N. Y. H. Small, A. R. Ubbelohde, Journ. Chem. Soc., 637, 1953.
9. Н. Н. Семенов, Zs. phys. Chem., **11**, 464, 1930.
10. В. Я. Штерн, С. С. Поляк, Журн. физ. химии, **27**, 950, 1953.
11. W. A. Bone, S. G. Hill, Proc. Roy. Soc., **A129**, 434, 1930.
12. E. W. Steacie, A. C. Plewes, Proc. Roy. Soc., **A146**, 583, 1934.
13. D. T. A. Townend, E. A. C. Chamberlain, Proc. Roy. Soc., **154**, 95, 1936.
14. М. Б. Нейман, А. А. Добринская, В. И. Гнюбкин, Механизм образования холодного пламени бутана, М., 1940.
15. D. M. Newitt, L. C. Thornes, Journ. Chem. Soc., 1656, 1669, 1937.
16. М. Б. Нейман, Г. И. Феклисов, ДАН, **91**, 877, 1953.
17. М. Б. Нейман, Г. И. Феклисов, ДАН, **90**, 583, 1953.
18. А. Ф. Луковников, М. Б. Нейман, ДАН, **91**, 877 581, 1953.
19. М. Б. Нейман и Г. И. Феклисов, ДАН, **87**, 605, 1952.
20. Г. И. Феклисов, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 587, 1953.

СОЛЬВАТАЦИЯ ИОНОВ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

III. СКАЧОК ПОТЕНЦИАЛА НА ГРАНИЦЕ ВОДНЫЙ РАСТВОР — ГАЗОВАЯ ФАЗА

К. П. Мищенко и Э. И. Квят

В 1930 г. Э. Ланге и К. П. Мищенко [1], разрабатывая термодинамику ионной сольватации, провели строгое разграничение между так называемыми «химическими» и «реальными» энергетическими эффектами сольватационного процесса. При термохимических расчетах, основанных на использовании энергии решеток и теплот растворения, получаются химические теплоты и свободные энергии сольватации, отражающие непосредственное взаимодействие растворителя с ионами. При вычислениях, опирающихся на измерения электродных потенциалов, в процесс сольватации включается эффект прохождения ионом добавочного скачка потенциала на границе раствор — воздух. Этот скачок в работе Э. Ланге и К. П. Мищенко обозначается символом χ *. Величина χ представляет интерес, так как в принципе позволяет судить о строении поверхности жидкой фазы, а также имеет существенное значение для анализа проблемы абсолютных потенциалов. Вопросом о величине этого скачка потенциала занимался ряд авторов: Латимер, Питцер и Сланский [4], А. Н. Фрумкин [5—7], Ланге [8], Клейн и Ланге [9], Хаш [10]. В последние годы в литературе накопились новые данные по энергетическим характеристикам различных процессов, входящих в расчеты как химических, так и реальных свободных энергий сольватации. Кроме того, в самой методике вычисления реальной свободной энергии сольватации наблюдается некоторый разнобой. Пользуясь тем, что недавно одним из нас [11, 12] дан подробный критический анализ химической свободной энергии сольватации, мы сочли целесообразным провести столь же внимательное рассмотрение путей и итогов расчета реальной свободной энергии сольватации и еще раз оценить значение χ-потенциала.

Обозначив химическую свободную энергию сольватации через ΔF_h^x, а реальную свободную энергию сольватации через ΔF_h^p, мы можем написать

$$\Delta F_h^p = \Delta F_h^x \pm z\mathfrak{F}\chi \quad (+ \text{ для катионов}, - \text{для анионов}), \tag{1}$$

где χ — указанный скачок потенциала, z — валентность и $\mathfrak{F}$ — число Фарадея. Очевидно, что, зная химическую и реальную энергию сольватации иона, можно найти значение скачка потенциала. Значения ΔF_h^x взяты нами из цитированных выше работ К. П. Мищенко [11] и К. П. Мищенко и А. М. Сухотина [12].

Экспериментальный путь количественного расчета реальной энергии сольватации отдельного иона из потенциалов впервые был указан А. Н. Фрумкиным [5—7], а затем детально разработан Ланге [8] и Клейном и Ланге [9].

Исходя из расчетов Клейна и Ланге, в результате целого ряда преобразований, в конечном счете можно придти к следующему выражению

* В работах В. А. Плескова [2] и Е. А. Каневского [3] этот скачок обозначается символом φ.

для определения реальной энергии сольватации катиона:

$$\Delta F^{p}_{hк} = \Delta F_{Eк} - \Delta F_{\sigma к} - \Delta F_{iк} + 101{,}74\, z \text{ ккал/г-ион}, \qquad (2)$$

где $\Delta F_{Eк} = -z\mathfrak{F}E_{к}$ — свободная энергия перехода иона из металла в раствор.

Знак электродного потенциала взят для самопроизвольного процесса. $\Delta F_{\sigma к}$ и $\Delta F_{iк}$ — соответственно свободные энергии сублимации и ионизации (отрыва электрона); 101,74 ккал соответствует 4,41 V *.

Последняя величина состоит из работы выхода электрона из ртути: 4,52 V, контактной разности потенциалов на границе ртуть раствор (экспериментально определенной Клейном и Ланге [9]): 0,69 ± 0,03 V и относительного потенциала ртути: 0,799 V.

Клейн и Ланге рассчитали реальную свободную энергию сольватации только для катионов. Их данные сильно устарели; кроме того, в своих расчетах они пользовались частично энтальпиями, частично свободными энергиями. Основываясь на расчетах Клейна и Ланге [9], позднее Хаш [10] заново вычислил реальные свободные энергии сольватации для целого ряда катионов. Расчет Хаша имеет ряд недостатков. Электродные и ионизационные потенциалы он заимствовал из старого (1938) издания монографии Латимера [13]. Расчет свободной энергии ионизации (электронного сродства) анионов он производил косвенным путем, что вносило наибольшую ошибку. Пользуясь результатами своих расчетов реальных свободных энергий сольватации катионов $\Delta F^{p}_{hк}$, он вычислял при помощи изменений энтропии соответствующие им теплоты сольватации $\Delta H^{p}_{hк}$, а вычитая теплоту сольватации катиона из суммарной теплоты сольватации соли, он находил теплоту сольватации аниона ΔH^{p}_{ha}. Из этих данных он вычислял реальную свободную энергию сольватации аниона ΔF^{p}_{ha}, используя для энтропий гидратации несколько устаревшие данные Латимера, Питцера и Сланского [4]. Зная реальную свободную энергию сольватации аниона, он находил свободную энергию ионизации (электронное сродство). В итоге полученные им данные нельзя считать достоверными.

Нами были рассчитаны реальные энергии сольватации на основе новейших данных (табл. 1). Там же приведены использованные промежуточные расчетные значения.

Для расчета энергий сольватации катионов мы тоже пользовались циклом Клейна и Ланге [9]. Свободная энергия перехода иона из металла в раствор $\Delta F_{Eк}$ рассчитывалась нами из электродных потенциалов, взятых из сводки Бокриса и Герингшоу [14] **.

Свободные энергии сублимации щелочных металлов взяты из сводки Келли [15], для остальных — из работы Хаша [10]. Свободные энергии ионизации рассчитывались из ионизационных потенциалов по монографии Герцберга [16] с учетом поправок на температуру и энтропию. Ионизационный потенциал представляет собой теплоту ионизации при абсолютном нуле $\Delta H_{к}$. Внеся поправку на температуру, получим $\Delta H_{к} = \underset{T=0}{\Delta H_{к}} + \Delta C_p T$, а свободная энергия ионизации равна $\Delta F_{iк} = \underset{T=0}{\Delta H_{к}} + \Delta C_p T - T\Delta S$. Принимая теплоемкость одноатомного газа равной $C_p = 5$ кал/г-атом, получаем для реакции ионизации щелочных металлов ($M \rightarrow M^{+} + e$) $\Delta C_p = 5$ кал/г-атом. Расчет энтропии производился нами квантово-статистическим способом: $\Delta S = S^{+}_{к} + S_e - S_{к}$. Энтропия электрона S_e находилась непосредственно из уравнения Закура:

$$S_e = \frac{3}{2} R \ln M + 26.$$

Для температуры 298° К энтропия электрона $S_e = 3{,}61$ э. е. Энтропия иона и атома рассчитывалась из статистической суммы (z): $z = \sum (2j+1)\, e^{-\varepsilon_j/kT}$,

* В работе Хаша [10] при аналогичном вычислении допущена ошибка: при переводе 4,41 V в килокалории он получил величину 103,92 ккал.

**Электродные потенциалы для Na, Zn, Tl и Ag приведены в этой сводке с точностью до ± 0,001 V, для остальных катионов до ± 0,01 V. При расчетах ± 0,01 V дает ошибку в ± 0,2 ккал.

где j — квантовое число уровней энергии, равное орбитальному квантовому числу плюс результирующий спин электронов: $j = l \pm s$.

Более реакционноспособным является атом с наивысшим термом, а потому учитывался наивысший терм. За исходное состояние с известным приближением бралось нормальное состояние: $z = 2j + 1$. Для одновалентных катионов $l = 0$, $s = 0$, $z = 1$; для атомов при $l = 0$, $s = {}^1/_2$, $j = {}^1/_2$, $z = 2$; следовательно, $\Delta S = 3{,}61 - 4{,}57 \lg 2 = 3{,}61 - 1{,}38 = 2{,}23$ э. е. и для одновалентных катионов $\Delta H_{\text{к}} = \underset{T=0}{\Delta H_{\text{к}}} + 0{,}8$ ккал/г-ион. Для двухвалентных ионов основное состояние соответствует нулевой валентности $s = 0\,(\uparrow\downarrow)$. Можно допустить, что при образовании химического соединения оба спина замкнутой пары внешних электронов становятся в параллельное положение $(\uparrow\uparrow)$ и оказываются на различных подуровнях. Например, можно предположить, что $3s$-электрон магния становится при этом $3p$-электроном. Приняв это допущение, мы получили для двухвалентных щелочно-земельных элементов, а также для цинка и кадмия, наивысший терм: $j = {}^3/_2$, а $z = 4$, что дает $\Delta H_{\text{к}} = \underset{T=0}{\Delta H_{\text{к}}} + 1{,}65$ ккал.

В своих расчетах Хаш [10] для определения ΔS пользовался не квантовой суммой $z = 2j + 1$, а мультиплетностью $M = 2s + 1$. Это неправильно, так как квантовая сумма и мультиплетность совпадают только в случае одновалентных катионов.

Для анионов расчет производился нами тоже на основе цикла Клейна и Ланге [9] с учетом поправки на диссоциацию, введенной Е. А. Каневским [17, 18].

Для реальной свободной энергии сольватации аниона ΔF^p_{ha} получается следующее выражение:

$$\Delta F^p_{\text{ha}} = -\Delta F_{E\text{a}} - \Delta F_{\sigma\text{a}} - \Delta F_{\text{ia}} - \frac{1}{2}\,\Delta F_D - 101{,}74 \cdot z \text{ ккал/г-ион.} \quad (3)$$

$\Delta F_{E\text{a}}$ вычислялось соответственно из электродных потенциалов анионов [14] *. Свободные энергии сублимации $\Delta F_{\sigma\text{a}}$ взяты из сводки Келли [15], а свободные энергии диссоциации ΔF_D заимствованы из работ Е. А. Каневского [18] (кроме фтора, о котором будет сказано несколько ниже).

Самым уязвимым местом в расчете свободной энергии сольватации ионов галогенов из термохимических данных всегда являлась величина свободной энергии ионизации галогенов (присоединение электронов) (ΔF_{ia}), вычисляемая из электронного сродства (E). Подробная наиболее новая сводка величин электронного сродства, полученных путем прямого определения и из термохимических данных для энергий решеток, дана (для фтора) в работе И. Г. Рысса (19) и для всех галогенов в работе Притчарда [20]. В результате критического рассмотрения величин электронного сродства, принимаемых различными авторами, они приводят следующие данные: $E_{\text{F}} = 83{,}5 \pm 1{,}5$ ккал/г-атом; $E_{\text{Cl}} = 88{,}1 \pm 1{,}5$ ккал/г-атом; $E_{\text{Br}} = 81{,}6 \pm 1{,}5$ ккал/г-атом; $E_{\text{J}} = 74{,}6 \pm 1{,}5$ ккал/г-атом. Эти величины для атомов хлора, брома и иода выведены на основании сопоставления результатов целого ряда независимых экспериментальных определений со значениями, полученными расчетным путем из термохимических циклов. С наибольшими затруднениями связана оценка электронного сродства фтора.

По данным ряда авторов электронное сродство фтора лежит в пределах 95—98 ккал/г-атом. Латимер [21] дает $E = 97{,}8$ ккал/г-атом; по Мейеру и Гельмгольцу [22] из цикла $E = 95{,}3$ ккал/г-атом; В. М. Дукельский и М. И. Ионов [23] приводят значение $E = 95$ ккал/г-атом, найденное экспериментально путем изучения диссоциации щелочных фторидов на раскаленной вольфрамовой нити.

* Электродные потенциалы хлора, брома и иода приведены в этой сводке с точностью до $\pm 0{,}001$ V, для фтора — до $\pm 0{,}01$ V.

Величина электронного сродства, вычисляемая из цикла, в числе других величин зависит от теплоты диссоциации фтора, для которой обычно принималось старое, недостаточно точное значение $\Delta H_D = 63{,}5$ ккал/моль [24], и тогда электронное сродство получалось равным 95,3 ккал/г-атом. В последней (1952 г.) сводке американского Бюро стандартов [25] для теплоты диссоциации фтора принято новое значение $\Delta H_D = 36{,}6$ ккал/моль. Такая же величина получена Дешером [26], $\Delta H_D = 37{,}8$ ккал/моль, экспериментально путем измерения равновесного давления при различных температурах. Близкое значение ($\Delta H_D = 39{,}9 \pm 0{,}8$ ккал/моль) приводит Уайз [27], изучая диссоциацию фтора эффузионным методом. Ивенс, Уорхорст и Уайтл [28] дают значение 37 ± 9 ккал/моль. Принимая это новое значение для теплоты диссоциации, Бернштейн и Метлей [29] получили $E_F = 82{,}4$ ккал/г-атом, а из цикла, рассчитанного Притчардом [20], получалось несколько большее значение. В качестве средней величины Притчард дает $83{,}5 \pm 2$ ккал/г-атом.

Попытка прямого определения электронного сродства фтора путем пропускания газообразного фтора под определенным давлением над раскаленной вольфрамовой нитью, была произведена Метлей и Кимбалом [30]. Их работа не привела к точным результатам, так как диапазон колебаний измеренных величин лежал у них в пределах 75—90 ккал/г-атом.

Мы при расчетах пока приняли величину электронного сродства, приводимую Притчардом [20]. Однако следует указать, что столь низкое значение электронного сродства фтора приводит к его положению в ряду галогенов в отношении ряда его свойств между хлором и бромом, а в отношении теплот диссоциации молекул он располагается около иода(!). Это, как будто, в корне противоречит периодическому закону. Повидимому, существует необходимость в дополнительной ревизии термохимических характеристик фтора.

Для нахождения свободной энергии ионизации (присоединения электронов) галогенов ΔF_{ia} из теплоты ионизации галогенов ($\Delta H_a \underset{T=0}{=} -E$) с учетом температуры и поправки на энтропию мы произвели расчет тем же способом, что и для катионов. Для галогенов за основное состояние нами принимался обращенный дублет $2P_{3/2}$ с высшим термом $j = {}^3/_2$, а следовательно, с $z = 4$. Отсюда $\Delta H_a = \Delta H_{T=} + 0{,}4$ ккал/г-атом. Так как точность определения электронного сродства в лучшем случае $\pm 1{,}5$ ккал/г-атом, мы не сочли нужным вводить эту поправку.

Принимая теплоту диссоциации фтора равной 36,6 ккал/моль и учитывая энтропию молекулярного и атомарного фтора по сводке Э. В. Брицке и А. Ф. Капустинского [24], мы для свободной энергии диссоциации фтора получили величину $\Delta F_D = 28{,}4$ ккал/моль. Рассчитанные нами свободные энергии сольватации представлены в столбце четвертом (табл. 1). В пятом столбце для сравнения приведены реальные энергии сольватации по данным Хаша [10].

Из сопоставления полученных нами величин реальных энергий сольватации с расчетами Хаша видно, что для щелочных и щелочно-земельных металлов расхождения получились сравнительно небольшие (порядка 1—2%). Наибольшие отклонения наблюдаются для галогенов. Это объясняется тем, что расчет энергий сольватации галогенов, как это уже указывалось, Хаш производил косвенным путем, внося, таким образом, ряд погрешностей.

Учитывая, что сумма химических свободных энергий сольватации катиона и аниона должна равняться сумме реальных [см. уравнение (1)], мы для некоторых солей просуммировали химические энергии сольватации ионов (табл. 2), вычисленные К. П. Мищенко [11, 12], и реальные энергии сольватации по нашим данным (табл. 1). В третьем столбце табл. 2 приведены суммарные свободные энергии сольватации, рассчитанные по Хашу [10]. Как видно из табл. 2, вычисленные нами из реальных свободных энергий сольватации ионов суммы для солей значительно лучше совпадают с вычисленными из химических энергий, чем это получилось со значениями Хаша. Это можно считать доказатель-

ством преимущества наших данных. Для остальных солей получены аналогичные результаты.

Таблица 1

Реальные свободные энергии сольватации отдельных ионов и использованные для их вычисления величины

Формулы для расчета:

Катионы: $\Delta F^p_{hк} = \Delta F_{Eк} - \Delta F_{iк} - \Delta F_{ск} + 101{,}74\ z$ ккал/г-ион.

Анионы: $\Delta F^p_{ha} = -\Delta F_{Ea} - \Delta F_{ia} - \Delta F_{сa} - \frac{1}{2}\Delta F_D - 101{,}74\ z$ ккал/г-ион.

Катионы

Ионы	$\Delta F_{Eк}$ свободная энергия образования ионов в водном растворе ккал/г-ион	$\Delta F_{iк}$ свободная энергия ионизации (отрыв электронов), ккал/г-атом	$\Delta F_{ск}$ свободная энергия сублимации, ккал/г-ион	$\Delta F^p_{hк}$ реальные свободные энергии сольватаций	
				авторы	по даным Хаша [10]
				ккал/г-ион	ккал/г-ион
H^+	000	314,2	48,35*	—260,9	—257,3
Li^+	—69,4	125,2	28,51	—121,4	—120,1
Na^+	—62,61	119,3	18,64	—98,8	—96,1
K^+	—67,36	100,9	14,64	—81,2	—78,6
Rb^+	—68,74	97,12	13,35	—77,5	—74,9
Cs^+	—67,36	90,5	12,23	—68,3	—68,8
Ag^-	+18,45	175,5	58,7	—114,0	—110,8
Tl^+	—7,73	141,7	31,7	—79,4	—76,6
Mg^{++}	—109,8	524,65	27,64	—458,6	—450,9
Ca^{++}	—131,0	416,25	34,51	—378,3	—374,1
Sr^{++}	—133,4	387,55	30,7	—348,2	—341,6
Ba^{++}	—134,8	353	41,4	—325,7	—318,1
Zn^{++}	—35,21	632,66	22,63	—487	—479,9
Cd^{++}	—18,53	599,0	18,49	—433	—425,6

Анионы

Ионы	ΔF_{Ea} свободная энергия образования ионов в водном растворе, ккал/г-ион	ΔF_{ia} свободная энергия ионизации (присоединение электронов), ккал/г-ион	$\Delta F_{сa}$ свободная энергия сублимации, ккал/моль	$^1/_2\Delta F_D$ свободная энергия диссоциации, ккал/моль	ΔF^p_{ha}	
					авторы	по даным Хаша [10]
					ккал/г-ион	ккал/г-ион
F^-	65,74	—83,5	—	14,2	—98,2	—106,7
Cl^-	31,32	—88,2	—	25	—69,9	— 77,2
Br^-	24,60	—81,6	0,38	19,2	—64,3	— 70,8
J^-	12,37	—74,6	2,31	14,4	—56,2	— 62,8

* Свободная энергия диссоциации.

Определив химическую и реальную свободные энергии сольватации ионов, мы рассчитали скачок потенциала на границе раствор — вакуум:

$$\chi = \pm \frac{\Delta F^p_h - \Delta F^x_h}{z\mathfrak{F}} \qquad (4)$$

(+ для катиона, — для аниона).

Результаты вычислений приведены в третьем столбце табл. 3. Мы видим, что величина скачка потенциала χ в среднем равна $-0{,}30 \pm 0{,}1$ V. Полученное отрицательное значение скачка потенциала по знаку совпадает с данными ряда авторов.

Таблица 2

Сравнение суммарных химических ΔF_h^x и реальных ΔF_h^p свободных энергий сольватации в ккал/моль некоторых электролитов

Электролит	ΔF_h^x	ΔF_h^p	
		авторы	по данным Хаша [10]
NaF	—197	—197	—202,8
NaCl	—167,4	—168,8	—173,3
NaBr	—162	—163,1	—166,9
NaJ	—154	—155	—158,9
CsF	—166	—166,5	—175,5
CsCl	—136,4	—138,3	—146
CsBr	—131	—132,6	—139,6
CsJ	—123	—124,5	—131,6
MgF_2	—658,4	—654,4	—664,3
$MgCl_2$	—599,2	—598	—605,3
$MgBr_2$	—588,4	—586,6	—592,5
MgJ_2	—569,4	—570,4	—576,5
BaF_2	—508	—522,1	—531,5
$BaCl_2$	—448,8	—465,7	—472,5
$BaBr_2$	—438	—454,5	—459,7
BaJ_2	—422	—438,1	—443,7

Таблица 3

Химические и реальные свободные энергии сольватации ионов и скачок потенциала на границе водный раствор — газовая фаза

Ионы	Химические свободные энергии сольватации по данным Мищенко [11, 12] в ккал/г-ион	Реальные свободные энергии сольватации по расчету авторов (см. табл. 1) в ккал/г-ион	χ скачок потенциала на границе водный раствор — газовая фаза в вольтах
H^+	—256	—261	—0,21
Li^+	—113	—121,4	—0,37
Na^+	— 92	— 98,8	—0,30
K^+	— 76,7	— 81,2	—0,19
Rb^+	— 71	— 77,5	—0,28
Cs^+	— 61	— 68,3	—0,31
Ag^+	—103	—114	—0,47
Tl^+	— 77	— 79,4	—0,10
Mg^{++}	—448,4	—458,6	—0,22
Ca^{++}	—361	—378,3	—0,37
Sr^{++}	—323	—348,2	—0,55
Ba^{++}	—298	—325,7	—0,60
Zn^{++}	—481*	—487	—0,13
Cd^{++}	—427*	—433	—0,13
F^-	—105	— 98,2	—0,29
Cl^-	— 75,4	— 70	—0,23
Br^-	— 70	— 64,3	—0,25
J^-	— 62	— 56,2	—0,25
			$-0,3 \pm 0,1$

* В работе К. П. Мищенко [11] химические теплоты сольватации ионов цинка и кадмия были вычислены с принятием значения энергий решеток по Гримму и Герцфельду [31]. Вычисление χ потенциала при помощи полученных этим путем величин привело к абсурдному результату. Поэтому химические теплоты сольватации для этих двух ионов были нами заново вычислены на основе новых термохимических данных [25] в каждом случае для пяти соответствующих солей.

Фервей [32] получил $\chi = -0{,}5$ V, А. Н. Фрумкин [7] показал, что скачок χ должен иметь величину порядка нескольких десятых вольта, Хаш [10] нашел —0,30 V. Совпадение значения, полученного Хашем, с нашим результатом объясняется тем, что хотя он использовал при своих расчетах многие неточные или устаревшие данные, это находило свое отражение примерно в равной степени как при расчете химических, так и при вычислении реальных свободных энергий сольватации, так что погрешности компенсировались.

ВЫВОДЫ

На основе критического анализа вновь рассчитаны реальные свободные энергии сольватации ряда ионов в водных растворах. Из сопоставления их с химическими свободными энергиями сольватации вычислен скачок потенциала на границе водный раствор — газовая фаза. Этот скачок равен $-0{,}3 \pm 0{,}1$ V.

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступила 13. XI. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Ланге и К. П. Мищенко, Zs. phys. Chem. A, 149, 1, 1930.
2. В. А. Плесков, Усп. химии, 16, 254, 1947.
3. Е. А. Каневский, Журн. физ. химии, 22, 1397; 1948; 25, 854, 1092, 1951; 26, 632, 1952.
4. W. Latimer, K. Pitzer a. C. Slansky, Journ. Chem. Phys., 7, 108, 1939.
5. А. Н. Фрумкин, Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы, 1919.
6. А. Н. Фрумкин и А. Донде, Zs. phys. Chem., 123, 339, 1926.
7. А. Н. Фрумкин, Journ. Chem. Phys., 7, 552, 1939.
8. E. Lange, Handb. exp. Phys., 12. 265, 1933.
9. O. Klein u. E. Lange, Zs. Elektrochem , 43, 570, 1937.
10. N. S. Hush, Australian Journ. Sci. Research., 1, 480, 1948.
11. К. П. Мищенко, Журн. физ. химии, 26, 1736, 1952.
12. К. П. Мищенко и А. М. Сухотин, Журн. физ. химии, 27, 26, 1953.
13. W. Latimer, The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions (Prentice Hall : New York) 1938.
14. Дж. Бокрис и Дж. Герингшоу, Усп. химии, 20, 246, 1951.
15. K. K. Kelley, Bureau of Mines, Bull. № 383, 1935.
16. Г. Герцберг. Атомные спектры и строение атомов, 1948, стр. 222, 243.
17. Е. А. Каневский, Журн. физ. химии, 25, 854, 1951; 26, 632, 1952.
18. Е. А. Каневский, Журн. физ. химии, 25, 1092, 1951.
19. И. Рысс, Успехи химии, 21, 857, 1952.
20. H. O. Pritchard, Chem. Rev., 52, 529, 1953.
21. W. Latimer, The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions, II Edition. (Prentice Hall: New York) 1952.
22. J. E. Mayer a. L. Helmholtz, Zs. f. Phys., 75, 19, 1932.
23. В. М. Дукельский и Н. И. Ионов, ЖЭТФ, 10, 1248, 1940.
24. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский и др., Термические константы неорганических веществ, Изд-во АН СССР, 1949.
25. National Bureau of Standards, Circular 500, Selected Values of Chemical Thermodinamic Properties, Washington D. C., 1952.
26. R. Doescher, Journ. Chem. Phys., 19, 1070, 1951.
27. H. Wise. Journ. Chem. Phys., 20, 927, 1952.
28. M. G. Evans, E. Warhursta. E. Whittle, Journ. Chem. Soc., 1524, 1950.
29. R. B. Bernstein a. M. Metlay, Journ. Phys. Chem., 19, 1612, 1951.
30. M. Metlay a. G. Kimball, Journ. Chem. Phys., 16, 779, 1948.
31. Grimm a. Herzfeld, Zs. phys. Chem., 19, 149, 1923.
32. E. J. Verwey, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 61, 127, 564, 1942.

ЗАВИСИМОСТЬ КИНЕТИКИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ОТ ИХ СТРОЕНИЯ

III. СОПОСТАВЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ДАННЫХ ДЛЯ Н-БУТАНА И Н-БУТИЛЕНА; ВЕРОЯТНЫЙ МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ ДЕГИДРИРОВАНИЯ

С. Я. Пшежецкий, Г. Д. Любарский, Н. А. Щеглова и С. К. Мериляйнен

Сравнение кинетики реакций дегидрирования н-бутана и н-бутилена, данные о которых изложены в первых двух сообщениях [1—2], показывает довольно сильное их различие.

Форма уравнений кинетики и значения кажущихся энергий активации различны для обеих реакций (см. табл. 1). Для сопоставления приведены также абсолютные значения скорости обеих реакций для приблизительно одинаковых условий. Как видно из этих данных, скорости реакций по абсолютной величине не очень сильно разнятся.

Также незначительно отличаются теплоты обеих реакций. Теплота дегидрирования н-бутилена в бутадиен составляет 26 000 кал/моль, а теплота дегидрирования н-бутана в н-бутилен 27 000—30 000 кал/моль (в зависимости и от изомерной формы бутилена.)

Учитывая идентичность обеих реакций, причину различий в их кинетике, повидимому, следует искать в особенностях взаимодействия с катализатором дегидрируемых углеводородов: н-бутана и н-бутилена*.

Полученные результаты прежде всего показывают, что взаимодействие бутилена с катализатором значительно сильнее, чем бутана. Этот вывод может быть сделан на основании следующих фактов: 1) резкое торможение скорости дегидрирования бутана сравнительно небольшим количеством бутилена; 2) близость порядка реакции дегидрирования бутилена к нулевому, что указывает на сильную адсорбцию последнего катализатором; 3) кажущаяся энергия активации дегидрирования бутана на 12—13 кал больше кажущейся энергии активации дегидрирования бутилена, что может являться следствием большей теплоты химической адсорбции бутилена; 4) посторонние вещества (например, пары воды) сильно тормозят дегидрирование бутана и в то же время сравнительно слабо сказываются на дегидрировании бутилена.

Различие во взаимодействии этих углеводородов с катализатором естественно отнести за счет наличия в бутилене двойной связи C=C, так как различия в энергиях связей C—H у них невелики.

Как нам кажется, полученные данные не дают оснований для вывода об одновременном отщеплении двух атомов водорода от молекулы углеводорода. При таком механизме реакции трудно было бы объяснить столь значительную разницу в величинах кажущейся энергии активации; сопряжение двойных связей в бутадиене могло бы дать снижение этой величины для второй реакции максимум на 2—4 ккал. Нельзя было бы вообще понять причину наблюдаемой более сильной адсорбции бутилена в сравнении с бутаном.

---

* Возможно, что имеется некоторое искажение кинетических уравнений вследствие обратных реакций. Однако, как показывает оценка [1], эти искажения не настолько велики, чтобы существенно сказаться на форме кинетических уравнений и энергии активации.

Таблица 1

Характеристика кинетики реакций дегидрирования	Бутана	Бутилена
Уравнение скорости реакции	$W = k\frac{c_1}{\sqrt{c_2}}$	$W' = k'c_2^{0,2}$
Кажущаяся энергия активации	40000 ± 1000	27000 ± 1000
Скорость реакции при 500 °C $p_0 = 0,11—0,12$ атм $t = 0,13—0,14$ сек.	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$1,36 \cdot 10^{-3}$

Повидимому, более вероятно предположение, что дегидрирование происходит путем последовательного отщепления атомов водорода, с промежуточным образованием поверхностного соединения радикального типа.

Прочность связи такого радикала с катализатором может быть большей у олефина, аналогично упрочнению одинарной связи C — C, находящейся в соседстве с двойной связью в молекулах (например, в молекуле бутадиена).

Интересно выяснить, можно ли, исходя из такого общего предположения о механизме реакции, получить уравнения кинетики обеих реакций в удовлетворительном согласии с опытом.

Как показало исследование магнитных свойств хромово-алюминиевых катализаторов [3], при концентрациях окиси хрома, меньших примерно 10%, довольно резко изменяется ход зависимости магнитной восприимчивости от состава катализатора: с уменьшением содержания окиси хрома ниже 10% магнитная восприимчивость начинает резко возрастать.

Авторы этих исследований делают вывод, что при содержании окиси хрома, меньшем 10%, перестает существовать решетка последней и окись хрома располагается на окиси алюминия в виде отдельных ионов Cr^{+++} и O^{--} или же групп ионов.

Поскольку примененный в данной работе хромово-алюминиевый катализатор содержал менее 10% окиси хрома, основываясь на этих данных можно предположить, что активными каталитическими центрами являются ионы хрома или кислорода, находящиеся на поверхности окиси алюминия.

Так как каталитические свойства ионов, сидящих на поверхности, должны сравнительно мало зависеть от рельефа этой поверхности, можно активную поверхность хромово-алюминиевого катализатора рассматривать как эффективно-однородную, что, видимо, правильно для реакций, идущих на ионных катализаторах.

Будем рассматривать реакцию дегидрирования как сложный процесс, идущий через две стадии: 1) — образование поверхностного радикального соединения и 2) — его разрушение, сопровождающееся образованием продуктов реакции. Для вывода кинетических уравнений применим метод стационарных концентраций поверхностных соединений.

При дегидрировании бутана предполагаются следующие стадии:

$$C_4H_{10} + K \xrightarrow{k_1} [C_4H_9]K + [H]K.$$

$$[C_4H_9]K \xrightarrow{k_2} C_4H_8 + [H]K.$$

$$C_4H_8 + K \xrightarrow{k_3} [C_4H_7]K + [H]K.$$

$$[C_4H_7]K \xrightarrow{k_4} C_4H_6 + [H]K.$$

$$2[H]K \xrightarrow{k_5} H_2 + K.$$

Здесь $[R_i]K$ — обозначает соответствующее поверхностное соединение. Учитывая что водород не тормозит реакцию дегидрирования, можно принять, что $k_5 \gg k_2$ и k_4. В принятых предположениях уравнения скорости элементарных стадий будут следующие:

$$-\frac{dp_1}{dt} = k_1\Theta_0 p_1; \tag{1}$$

$$\frac{dp_2}{dt} = k_2\Theta_1 - k_3\Theta_0 p_2; \tag{2}$$

$$\frac{dp_H}{dt} = k_2\Theta_1 + k_4\Theta_2. \tag{3}$$

Здесь k_1, k_2, k_3, k_4 — константы скорости элементарных стадий; p_1, p_2, p_H — парциальные давления бутана, бутилена и водорода соответственно; Θ_1 — доля поверхности катализатора, занятая бутаном; Θ_2 — то же бутиленом; Θ_0 — доля свободной поверхности; t — время.

Из условий стационарности процесса следует

$$k_1\Theta_0 p_1 = k_2\Theta_1; \quad k_3\Theta_0 p_2 = k_4\Theta_2, \tag{4}$$

откуда в сочетании с равенством $\Theta_1 + \Theta_2 + \Theta_0 = 1$ получаем

$$\Theta_0 = \frac{1}{1 + (k_1/k_2)\,p_1 + (k_3/k_4)\,p_2}. \tag{5}$$

Подставляя (5) в (1), получаем для скорости дегидрирования бутана

$$W_1 = \frac{k_1 p_1}{1 + (k_1/k_2)\,p_1 + (k_3/k_4)\,p_2}. \tag{6}$$

В уравнении (6) член $(k_3/k_4)\,p_2$ учитывает торможение скорости реакции бутиленом.

Рассматривая аналогичным образом последние три реакции приведенной схемы, получаем для скорости дегидрирования бутилена

$$W_2 = \frac{k_2 p_2}{1 + (k_3/k_4)\,p_2}. \tag{7}$$

Основные допущения, сделанные при выводе уравнений (6) и (7), сводятся, таким образом, к следующему:

1. Поверхность катализатора рассматривается как эффективно-однородная в том смысле, что на любом участке каталитически-активной поверхности скорость реакции предполагается одинаковой.

2. Реакции рассматриваются как процессы, состоящие из двух последовательных, протекающих стационарно, элементарных стадий: образования и разрушения поверхностного соединения.

СОПОСТАВЛЕНИЕ УРАВНЕНИЙ (6) и (7) С ОПЫТОМ

Дегидрирование бутана

Интегрирование уравнения (6) дает

$$\left(\frac{k_1}{k_2} - \frac{k_3}{k_4}\right) p_1^0\alpha - \left(1 + \frac{k_3}{k_4}\,p_1^0\right)\ln(1-\alpha) = \frac{k_1\omega}{V}, \tag{8}$$

где α — степень превращения бутана в бутилен: $\alpha = \frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0}$; p_1^0 — начальное давление бутана, V — скорость газового потока, ω — свободный объем катализатора.

Проверка уравнения (8) и вычисление констант произведены графически. Для этого уравнение (8) представляется в форме уравнения прямой в отрезках:

$$\frac{B}{A}\,\frac{\lg(1-\alpha)}{\alpha} + \frac{a}{A}\left(\frac{1}{V\alpha}\right) = 1; \tag{9}$$

здесь

$$A = \left(\frac{k_1}{k_2} - \frac{k_3}{k_4}\right) p_1^0; \quad B = \left(1 + \frac{k_3}{k_4} p_1^0\right); \quad a = k_1 \omega.$$

Применимость уравнения для одной из температур иллюстрируется на рис. 1. Точки соответствуют экспериментальным данным. Прямые рассчитаны по уравнению (9). Как видно из графика, опытные данные удовлетворяют линейной зависимости между $\frac{\ln(1-\alpha)}{\alpha}$ и $\frac{1}{V\alpha}$, требуемой уравнением (9). Такая же картина имеет место для 480° и 500°С (рис. 2).

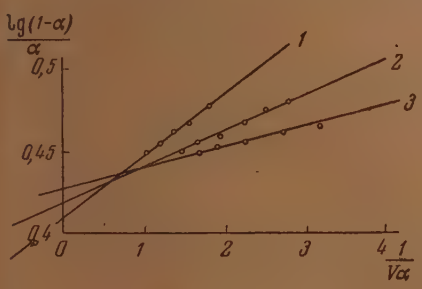


Рис. 1. Проверка выполнения уравнения (9). Температура 460° С. *1*—p=0,125; *2* — p = 0,25; *3* — p = 0,5.

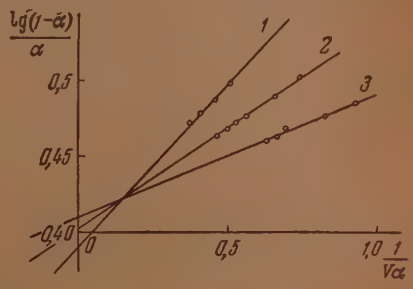


Рис. 2. Проверка выполнения уравнения (9). Температура 500° С. *1* — p = = 0,125; *2* — p = 0,25; *3* — p = 0,5

Отрезки, отсекаемые на осях координат, соответственно равны

$$\frac{A}{B} = \frac{(k_1/k_2 - k_3/k_4)\, p_1^0}{2{,}3\,(1 + (k_3/k_4)\, p_1^0)} \quad \text{и} \quad \frac{A}{a} = \frac{(k_1/k_2 - k_3/k_4)\, p_1^0}{k_1 \omega}.$$

Из этих данных, а также из данных опытов с добавками бутилена в исходную газовую смесь, были вычислены отношения и значения констант элементарных стадий. Уравнение (8) для опытов с добавками бутилена преобразуется к виду

$$A' p_1^0 \alpha - B' \ln(1 - \alpha) = 1. \tag{10}$$

Константы A' и B' включают константы k_1, k_2, k_3 и k_4, а также переменные V и $p_\varepsilon = (p_1^0 + p_2^0)$, которые в соответствующих сериях опытов сохранялись постоянными. Результаты проверки уравнения (10) для опытов с торможением бутиленом иллюстрируются на рис. 3. Как видно из графика, линейная зависимость, требуемая уравнением (10), хорошо выполняется. То же имеет место и для других температур. Отрезки, отсекаемые на осях координат, равны

$$\frac{1}{A'} = -\frac{k_1 \tau}{2{,}3\,(1 + (k_3/k_4)\, p_\varepsilon}$$

и

$$\frac{1}{B'} = \frac{k_1 \tau}{(k_1/k_2) - (k_3 k_4)}$$

Значения k_1, k_1/k_2 и k_3/k_4 были вычислены из данных, относящихся к опытам с добавками и без добавок бутилена. Вычисленные величины констант приведены в табл. 2.

С этими значениями констант были рассчитаны зависимости степени превращения бутана от величины скорости потока по уравнению (8).

Результаты расчета приведены на графиках рис. 4 и 5. Кривые рассчитаны по уравнению (8), кружки — экспериментальные данные.

Как видно из графика, расчет показывает удовлетворительную выполняемость уравнения (6).

Таблица 2

$t°$, C	$p_1°$	k_1	k_1/k_2	k_3/k_4
500	0,25	8,2	3,8	
	0,50	9,6	3,8	100
480	0,25	4,3	4,4	
	0,50	5,1	4,4	110
460	0,25	1,8	1,9	
	0,50	2,1	1,8	120

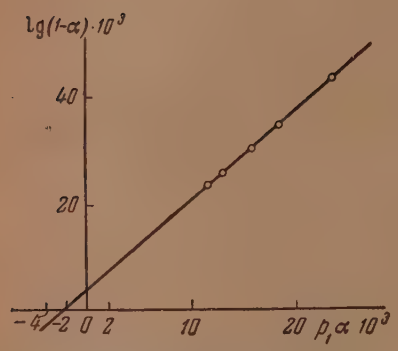


Рис. 3. Проверка выполнения уравнения (10). Температура 460° С. $p_\varepsilon = 0{,}25$ атм

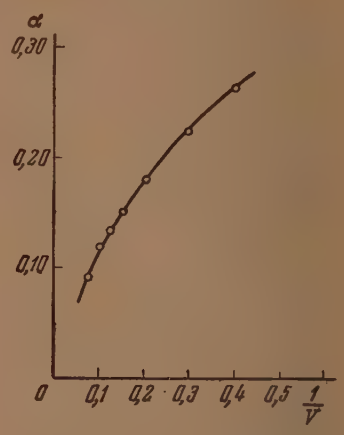


Рис. 4. Зависимость степени превращения бутана в бутилен от скорости потока газа. Кривая рассчитана по уравнению (8) со значениями констант, приведенными в табл. 2; кружки — экспериментальные данные. Температура 480° С

Реакция дегидрирования бутилена

Интегрирование уравнения (7) дает

$$-2,3\lg(1-\alpha) + (k_3/k_4)\,p_2^0\,\alpha = k_3 t. \qquad (11)$$

Подставив в (11) опытные значения p_2^0, α и t и решив получающуюся при этом систему алгебраических уравнений (11), получаем значения k_3 и k_4. Результаты расчета приведены в табл. 3.

Таблица 3

$t°$, C	$p_2°$, атм	k_3	$k_4 \cdot 10^2$	k_3/k_4
450	0,05; 0,10	2,49	2,55	98
475	0,05; 0,30	3,32	5,54	60
	0,10; 0,30	3,02	5,56	54
500	0,10; 0,30	3,98	11,50	34

На рис. 6 приведены рассчитанные кривые, выражающие зависимость скорости дегидрирования от парциального давления бутилена. Кривые рассчитаны по уравнению (7), кружки — опытные величины. На графике видна хорошая выполняемость уравнения (7).

Интересно отметить, что значения отношения k_3/k_4, вычисленные по уравнениям (6) и (7) из данных для различных реакций, близки по порядку величины, что согласуется с предположением об идентичности механизма реакций дегидрирования бутана и бутилена.

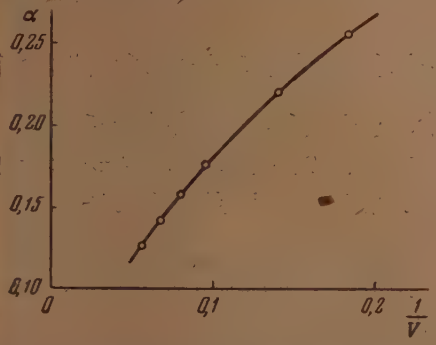


Рис. 5. Зависимость степени превращения бутана в бутилен от скорости потока газа. Кривая рассчитана по уравнению (8) со значениями констант, приведенными в табл. 2; кружки — экспериментальные данные. Температура 500° С; $p^\circ = 0{,}25$ атм

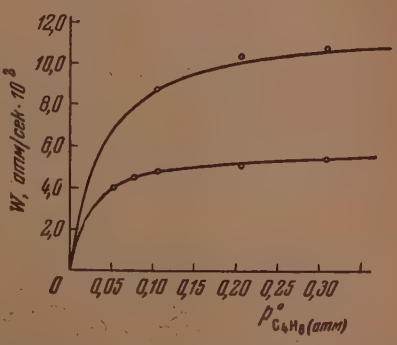


Рис. 6. Кривые рассчитаны по уравнению (7) со значениями констант, приведенными в табл. 3; кружки — экспериментальные данные

Таким образом, кинетика обеих реакций может быть истолкована, исходя из единой схемы процесса дегидрирования этих углеводородов.

Уравнения кинетики, приведенные в табл. 1, повидимому, следует рассматривать как выражения, апроксимирующие уравнения (6) и (7).

Сопоставление величин абсолютных скоростей реакций, а также отмеченных выше свойств поверхностных соединений бутана и бутилена, качественно согласуется с вычисленными значениями констант скоростей элементарных стадий.

Как видно из табл. 1, скорость дегидрирования бутана больше скорости дегидрирования бутилена. В действительности, самый процесс дегидрирования должен протекать еще быстрее, поскольку величина, приведенная в таблице, отражает торможение реакции бутиленом. В то же время можно полагать, что скорость первой стадии, т. е. образование поверхностного соединения, больше в случае бутилена. Поэтому более медленной стадией в этой реакции должно быть разрушение поверхностного соединения, что следует также из того, что оно более прочно, чем в случае бутана. Отсюда следует, что отношение k_3/k_4 должно быть больше отношения k_1/k_2.

В заключение отметим, что величины истинной энергии активации для обеих реакций могут и не разниться столь значительно, как это имеет место для значений кажущейся энергии активации.

ВЫВОДЫ

1. Установленные различия в кинетике реакций дегидрирования н-бутана и н-бутилена указывают на значительные отличия во взаимодействии этих веществ с катализатором, а именно: более сильное взаимодействие н-бутилена. Основная причина этого, повидимому, заключается в наличии двойной связи C=C в молекуле бутилена.

2. Вероятнее всего, механизм реакций состоит в образовании промежуточных поверхностных соединений типа адсорбированных радикалов и последующего отщепления от них второго атома водорода.

Исходя из такой схемы, а также из предположения об эффективной однородности активной поверхности катализатора, получены уравнения кинетики обеих реакций, количественная проверка которых показала удовлетворительное согласие с опытом.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
13.XI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Д. Любарский, С. К. Мериляйнен и С. Я. Пшежецкий, Журн. физ. химии, 1272, 1954.
2. Н. А. Щеглова и С. Я. Пшежецкий, Журн. физ. химии, 28, 1280, 1954
3. Eichens, Selwood, Journ. Amer. Chem. Soc., 69, 1590, 1947; 70, 2271, 1948.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК ДВУОКИСИ ТИТАНА

Д. П. Добычин и Ю. Н. Андреев

Пленки двуокиси титана, получаемые в результате гидролиза различных титановых соединений, в частности этилового эфира ортотитановой кислоты, находят все большее и большее применение в технике. По сообщению ряда авторов [1, 2], пленки эфиров титановых кислот используются в качестве антикоррозионных покрытий. Продукты гидролиза метилового, этилового и других эфиров ортотитановой кислоты использовались в качестве катализаторов реакций дегидрирования и дегидратации спиртов [3, 4]. В связи со сказанным возник вопрос об изучении структуры пленок, состоящих из продуктов гидролиза этилового эфира ортотитановой кислоты. В работах А. М. Рубинштейна и С. Г. Куликова [4, 5,] было показано, что получаемая прогреванием этих продуктов до 300°С двуокись титана имеет кристаллическую структуру (анатаз, иногда рутил). Эти данные, полученные посредством рентгеноструктурного анализа, не дают возможности судить о пористой структуре получающихся продуктов. Вместе с тем, можно думать, что как раз сильно развитая пористая структура обеспечивает их каталитическую активность.

Предположение о пористой структуре пленок, получаемых гидролизом этиловых эфиров ортокремневой и ортотитановой кислот, было подтверждено С. П. Ждановым и Ю. Н. Андреевым, воспользовавшимися для этих определений сорбционной методикой [6].

Настоящая работа ставила своей целью изучение пористой структуры продуктов гидролиза этилового эфира ортотитановой кислоты в тонких слоях и влияния на нее температурной обработки.

МЕТОДИКА РАБОТЫ

Изучение пористой структуры продуктов гидролиза велось посредством измерения сорбции ими водяных паров при помощи кварцевых пружинных весов Мак-Бена. Измерения проводились при температуре 15, 18 или 20°С. Постоянство температуры кварцевых весов достигалось термостатированием измерительной части установки. Точность отсчета растяжения кварцевых пружин составляла 0,003 мм, точность отсчета по манометру 0,05 мм рт. ст. Следовательно, средняя ошибка в определении относительного давления водяного пара составляет 0,004 p/p_s. Погрешность измерения сорбированного количества воды на изучаемых объектах составляла 0,006 г/г. Сорбент помещался в платиновую чашечку. Ввиду того что обычная методика изучения пористой структуры дисперсных твердых тел не приспособлена для проведения измерений на тонких пленках, было решено проводить измерения на порошках, полученных соскабливанием продуктов гидролиза этилового эфира ортотитановой кислоты, предварительно нанесенного на стеклянную поверхность в виде тонких пленок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нами были изучены два образца продуктов гидролиза этилового эфира ортотитановой кислоты. Гидролиз протекал под действием влаги воздуха при комнатной температуре. Первый образец был разделен на четыре порции, из которых первая исследовалась сразу после изготовления образца, вторая и третья изучались через 1—2 месяца после его изготовления, а четвертая — после хранения в закрытом бюксе при комнатной температуре в течение шести месяцев. Второй образец изучался сразу после его изготовления и на порции не разделялся. Каждая изучаемая порция составляла 20—25 мг вещества.

В самом начале экспериментальной работы было установлено, что вид изотерм изменяется в результате оводнения при упругости водяного пара, насыщающего пространство, и последующего обезвоживания вещества

в вакууме на весах в установке. Иными словами, первая изотерма адсорбции водяных паров на данной навеске вещества не может быть в дальнейшем точно воспроизведена. Сорбционная способность падает, и повторная изотерма в выбранных координатах будет расположена ниже первой. Третья изотерма уже достаточно хорошо воспроизводит вторую, а четвер-

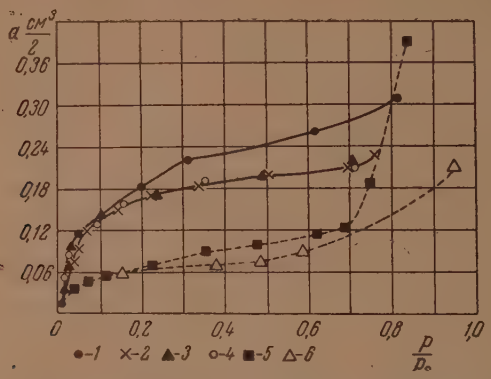


Рис. 1. Изменение адсорбционных кривых после повторного обводнения (образцы не прогреты). Сплошная линия — I образец: *1* — первое обводнение, *2* — второе обводнение, *3* — третье обводнение, *4* — четвертое обводнение; пунктирная линия — II образец: *5* — первое обводнение, *6* — второе обводнение

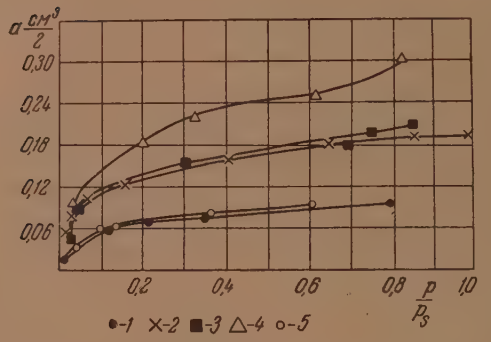


Рис. 2. Изменение изотерм адсорбции в зависимости от истории образца. I образец: *1* — первая порция, сразу после изготовления образца, *2* — вторая порция, через 2 месяца после изготовления, *3* — третья порция, через 2 месяца после изготовления, *4* — четвертая порция, через 6 месяцев после изготовления; II образец: *5* — первая порция, сразу после изготовления

тая — полностью совпадает с третьей. Указанное наблюдение иллюстрируется рис. 1, на котором приведены адсорбционные ветви изотерм, измеренные до и после оводнения и обезвоживания образца в установке. Изменение сорбционных изотерм в результате оводнения имеет место и для порошков, прогретых в вакууме в течение 1 часа при температуре 125—130° С. Лишь после прогревания в вакууме в течение 1 часа при 250° С

вторая изотерма практически повторяет первую, что свидетельствует о происходящей стабилизации пористой структуры образца в этих условиях.

Оказалось также, что сорбционная способность сильно зависит от истории образца. Рассмотрение изотерм, изображенных на рис. 2, показывает, что чем дольше порошок лежал на воздухе, тем выше его сорбционная способность.

После установления указанных фактов были измерены изотермы адсорбции и десорбции водяных паров на порошках, приведенных в стабильное состояние последовательным оводнением и обезвоживанием в установке. Пример таких изотерм приведен на рис. 3.

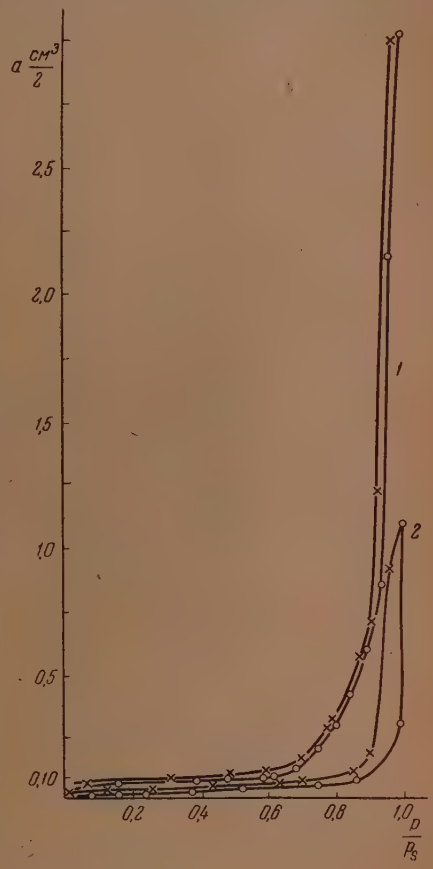


Рис. 3. Изотермы адсорбции и десорбции: 1 — для образца непрогретого; 2 — для образца, прогретого при 500° С

При измерении сорбционных изотерм было установлено, что процесс сорбции водяных паров при давлении их, близком к давлению насыщенного пара, проходил чрезвычайно медленно, и равновесие достигалось лишь через несколько дней. Количество сорбированной воды становилось при этом таким большим, что его уже нельзя было объяснить наличием только капиллярно-конденсированной воды. Одновременно образец сильно изменялся по внешнему виду. Мелкие чешуйки исходного порошка по мере выдерживания в атмосфере насыщенного водяного пара слипались в плотные комки с блестящей поверхностью и так прочно прилипали к платиновой чашке, что для очистки последней ее приходилось кипятить в концентрированной серной кислоте. Обращает на себя внимание также и то обстоятельство, что после проведения сорбции при $p/p_s = 1$ десорбционная ветвь изотермы проходит выше адсорбционной вплоть до значений p/p_s, значительно меньших 0,1. Такой гитерезис свидетельствует о том, что сорбированная вода удерживается силами, превышающими капиллярные. На основании этих фактов мы сделали вывод о том, что при давлении насыщенного водяного пара в наших порошках проходят процессы гидратации, более близкие к набуханию, чем к капиллярной конденсации. При этом степень «набухания» геля, которое особенно резко проявляется в случае непрогретых порошков, уменьшается с повышением температуры их прогрева. Однако это набухание еще имеет место даже после прогрева образца в течение часа в вакууме при 500° С.

Влияние температуры прогрева на сорбционную способность образцов иллюстрируется изотермами адсорбции и десорбции, приведенными на рис. 4 и 5. Как видно из данных рис. 4 и 5, прогрев изучаемого вещества в вакууме при температуре 125° С повышает его сорбционную способность. Дальнейшее повышение температуры приводит к систематиче-

скому снижению количества сорбируемой образцом воды. Одновременно с изменением сорбционной способности происходит плавное уменьшение веса образцов по мере роста температуры прогрева.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Обработка полученных экспериментальных данных проводилась по изотермам адсорбции из-за того, что они не искажены «набуханием» исследуемого вещества при давлении водяного пара, насыщающего простран-

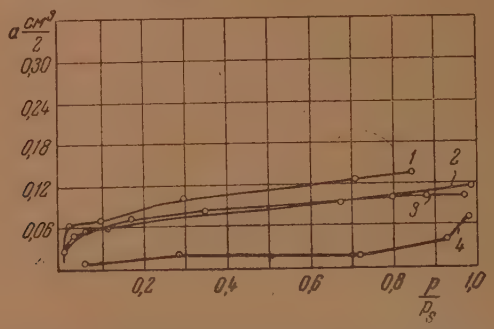


Рис. 4. Изменение кривых адсорбции в зависимости от температуры прогрева образца: *1* — 125°; *2* — 25°; *3* — 190°; *4* — 250°С

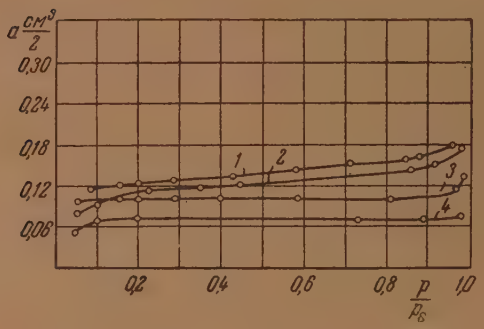


Рис. 5. Изменение кривых десорбции в зависимости от температуры прогрева образцов: *1* — 125°; *2* — 25°; *3* — 190°; *4* — 250° С

ство. Посредством обычных расчетов [9] мы определили распределение объемов пор по радиусам, величину удельной поверхности и адсорбционного потенциала.

Прежде всего нами были рассчитаны кривые распределения объема пор по радиусам для случая последовательного оводнения и обезвоживания образцов в установке. Оказалось, что если кривую распределения рассчитывать по первой изотерме адсорбции, характеризующей нестабильный продукт, то она обнаруживает наличие большого количества пор с величиной преобладающего радиуса около 40 Å. Последовательное оводнение и обезвоживание образца приводит к исчезновению этих пор.

Из вида функций распределения объема пор по радиусам изучаемого образца, прогретого при разных температурах (рис. 6), следует, что при прогреве до 125° С происходит такое же разрушение пор с радиусом около

40 Å, как при последовательном оводнении образца. Прогрев образца при более высоких температурах приводит к почти полному разрушению этих пор средних размеров. У прогретых образцов имеются мелкие поры с величиной преобладающего радиуса до 10 Å и значительное количество весьма крупных пор с радиусом ~ 100 Å и более. Величины радиусов этих пор нами не определялись, так как при высоком относительном давлении водяного пара исследуемое вещество, как было указано выше, начинает «набухать», что сильно исказило бы результаты расчетов, а также и потому, что часть этих больших пор выходит по размерам за пределы практической применимости формулы Томсона.

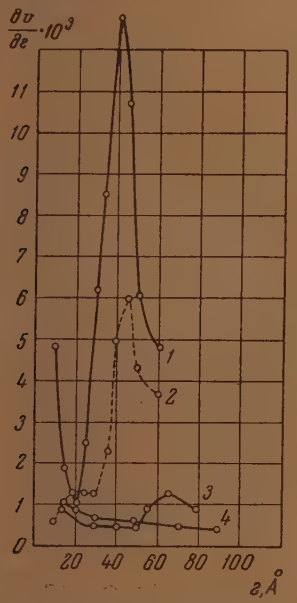


Рис. 6. Распределение пор по радиусам в зависимости от температуры прогрева вещества: 1 — 25°; 2 — 125°; 3 — 250°; 4 — 500°С

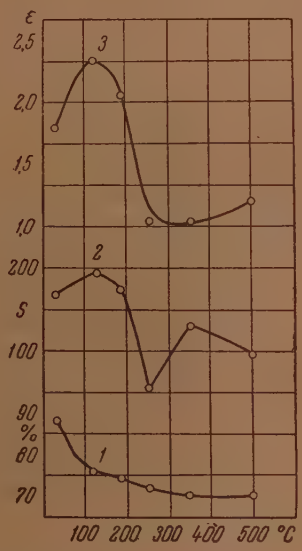


Рис. 7. Изменение свойств порошков в зависимости от температуры их прогрева: 1 — вес образца в процентах от начального; 2 — S, удельная поверхность м²/г; 3 — адсорбционный потенциал ε, ккал/моль

Рассчитанные по методу БЭТ [9] величины удельной поверхности приведены на кривой 2 рис. 7 как функция температуры прогрева образца. При рассмотрении этой кривой видно, что точка, соответствующая температуре прогрева порошка 250° С, расположена значительно ниже других точек, что указывает на резкое сокращение удельной поверхности образцов при этой температуре.

Нами была также рассчитана величина адсорбционного потенциала $\varepsilon = RT \ln (p_s/p)$ и построены кривые его изменения в зависимости от степени заполнения поверхности. При помощи полученного графика были определены значения величины адсорбционного потенциала, соответствующего 30% заполнению мономолекулярного слоя. Указанные величины адсорбционного потенциала $\varepsilon_{\theta=0,3}$ в зависимости от температуры прогрева образца отложены на кривой 3 рис. 7. Рассмотрение этого графика приводит к выводу о том, что в результате прогрева изучаемого вещества при 250° С величина его адсорбционного потенциала уменьшается почти

в два раза, что, очевидно, связано с протекающими в нем глубокими структурными изменениями.

Наличие минимума на кривой удельной поверхности $S(T)$ (рис. 7) не объясняется сколько-нибудь убедительно возможностью каких-либо экспериментальных ошибок. Температурные серии опытов проводились каждая на одной и той же навеске, проходившей последовательную термообработку в приборе. Каждая точка кривой $S(T)$ (рис. 7) представляет собой не данные единичного отсчета, а результат обработки изотермы адсорбции, и, следовательно, погрешность отдельного измерения не могла существенно сказаться на результате вычислений величины удельной поверхности. Кроме того, новое увеличение удельной поверхности после прогрева образцов при более высоких температурах (350 и 500° С) исключает возможность потери вещества в период предшествовавшего прогрева при 250° С.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Свежеприготовленные пленки продуктов гидролиза этилового эфира ортотитановой кислоты являются аморфным гелем. Известно, что препараты титановых кислот содержат значительное количество воды [7, 8]. Выдерживание этого геля в вакууме до постоянного веса дает возможность удалить из него воду до некоторого остаточного содержания, относительно устойчивого при данной температуре. Гель обладает высокоразвитой поверхностью (150—200 м²/г), капиллярами с величиной преобладающего радиуса 40—45 Å и меньше, а также значительным количеством весьма крупных пор ($\gtrsim$100 Å). При упругости водяного пара, близкой к насыщающей пространство, в изучаемом веществе проходят процессы связывания воды, близко напоминающие набухание.

Пористая структура непрогретых образцов весьма неустойчива. Стабильность ее хотя несколько и повышается при прогреве порошка до 125° С, однако и после такой обработки остается невысокой. При температурах прогрева образца 190—250° С наблюдается резкое уменьшение удельной поверхности (от $\sim$ 200 до $\sim$ 50 м²/г) и величины адсорбционного потенциала ($\varepsilon_{\theta=0,3}$ уменьшается от 2,3 до 1 ккал/моль), что вызывается, вероятно, происходящим при этих температурах глубоким «старением» титаногеля, связанным с необратимым его обезвоживанием и удалением остатков органических радикалов и их продуктов.

Увеличение удельной поверхности при дальнейшем подъеме температуры прогрева (250—350° С) может быть объяснено начинающейся при 200—300° С кристаллизацией двуокиси титана, сопровождающейся раздроблением и приводящей к образованию значительного количества мелких кристалликов и появлению мелких пор. Уменьшение величины удельной поверхности и объема мелких пор при дальнейшем повышении температуры является обычным следствием «спекания» мелкокристаллических твердых тел при высоких температурах. Как уже указывалось, факт кристаллизации аморфного геля двуокиси титана в продуктах гидролиза этилового эфира ортотитановой кислоты с образованием анатаза уже отмечался в литературе [4, 5].

ВЫВОДЫ

Продукты гидролиза на воздухе при комнатной температуре тонких слоев этилового эфира ортотитановой кислоты имеют сильно развитую неустойчивую пористую структуру, изменяющуюся с течением времени при хранении на воздухе, а также под влиянием чередующегося увлажнения и обезвоживания и при прогреве при повышенных температурах.

Максимальной величиной удельной поверхности (около 200 м²/г) обладают пленки, прогретые в вакууме при 125° С. При прогреве в вакууме

при 250° С образцы спекаются, что приводит к уменьшению величины удельной поверхности и падению адсорбционного потенциала. При более высоких температурах, повидимому, начинается кристаллизация двуокиси титана, сопровождающаяся раздроблением вещества и увеличением удельной поверхности в результате образования множества мелких кристалликов. Адсорбционный потенциал при этом заметно более не меняется. Дальнейшее повышение температуры прогрева приводит к обычному для мелкокристаллических твердых тел спеканию. По мере повышения температуры прогрева продуктов гидролиза этилового эфира ортотитановой кислоты их способность к «набуханию» (поглощению значительных количеств воды при упругости водяных паров, насыщающих пространство) падает.

Поступила
26.XI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Kraitzer, K. McToggart, G. Winter, Australia, Dept. Munit. Paint Notes, 2, 304, 1947.
2. J. Barksdale, Titanium, its occurrence, chemistry and technology, The Ronald Press Company, New York, 1949.
3. F. Bishoff, a. H. Adkins, Journ. Amer. Chem. Soc., 47, 807, 1925.
4. А. М. Рубинштейн, С. Г. Куликов, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 84, 1950.
5. А. М. Рубинштейн, С. Г. Куликов, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 133, 1951.
6. С. П. Жданов, Ю. Н. Андреев. Труды ГОИ (в печати)
7. В. Н. Лещенко, Д. И. Компанский, Журн. прикл. химии, 8, 628, 1935.
8. V. Merz, Zürich. Vierteljahrschr., 9, 1864.
9. С. Брунауэр, Адсорбция газов и паров, ИИЛ, 1948.

КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ СУЛЬФАТА БАРИЯ

В. А. Шушунов, Г. И. Садовникова и Б. Я. Андреев

Исследование кинетики восстановления сульфатов щелочно-земельных металлов до сульфидов представляет значительный теоретический интерес. Для истолкования этой реакции одним из наиболее существенных моментов является вопрос о том, каким образом происходит изменение валентности серы при переходе от S^{6+} до S^{2-}.

В настоящее время считается [1], что восстановление сульфата бария углем до сульфида в области изменения температуры от 600 до 800° протекает по реакции:

$$BaSO_4 + 2C = BaS + 2CO_2, \quad (1)$$

а в области изменения температуры от 1000 до 1100° по следующей реакции:

$$BaSO_4 + 4C = BaS + 4CO. \quad (2)$$

Имеются также указания на получение сульфида бария путем восстановления сульфата водородом или окисью углерода [1]. Однако во всех этих работах ставились цели лишь препаративного характера, кинетика же этой реакции никем не изучалась до сих пор.

Мы поставили перед собой цель — изучить кинетику восстановления сульфата бария углем, водородом и окисью углерода.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Приготовление и очистка сульфата бария осуществлялись путем общепринятых методов [2]. После просушки $BaSO_4$ просеивался через сито, имеющее 2000 отверстий на 1 *см*².

Сульфит бария готовился путем разложения суспензированного $BaCO_3$ при пропускании сернистого газа [3]. Полученный препарат промывался, сушился и затем просеивался через то же сито. Все эти операции проводились в среде сухого азота.

Уголь готовился из сахара, очищенного перекристаллизацией из спиртоводной смеси [4]. Приготовленный нами уголь просеивался также через сито, имеющее 2000 отверстий на 1 см².

Окись углерода мы получали путем термического разложения оксалата калия, как это было описан ранее [5].

Водород был приготовлен путем растворения алюминия в концентрированной щелочи [2]. Газ сушился при пропускании его через две последовательно соединенные ловушки, погруженные в жидкий воздух. Примененная нами методика приготовления водорода давала возможность получать газ без примесей кислорода и азота.

Исследование кинетики восстановления сульфата бария было выполнено на вакуумной установке, схематически изображенной на рис. 1.

На плоское дно вертикально расположенного кварцевого реакционного сосуда *1* помещалось 0,5 г сульфата бария. Сосуд имел диаметр, равный 2 см, поэтому $BaSO_4$ распределялся ровным тонким слоем. Затем этот реакционный сосуд, представляющий собою пробирку, при помощи шлифа присоединялся к вакуумной установке. После этого из него и из соединенной с ним части вакуумной установки откачивался воздух до вакуума порядка 10^{-3} мм рт. ст. Затем мы поднимали тигельную печь *2* с заранее установленной температурой так, чтобы в нее был помещен нижний конец реакционного сосуда *1*, и при этом все время производили откачку газов. Такое нагревание производилось в течение 10 мин. После этого в реакционный сосуд *1* из колбы *3* при закрытом кране *4* набирался газ до заданного давления. Затем мы быстро включали насос *6* для циркуляции газа и считали этот момент за начало реакции. В ловушке *7*, погруженной в жидкий воздух еще до начала реакции, происходило вымораживание паров воды или двуокиси углерода, образовавшихся при восстановлении сульфата. За скоростью реакции мы следили по падению давления газа, измеряемому ртутным манометром *5*.

Объем газа, участвующего в реакции, всегда был постоянным и равным 400 см³.

В опытах по исследованию кинетики восстановления сульфата бария углем за начало реакции принималось время погружения реакционного сосуда в электрическую печь. В продолжение всего опыта мы производили непрерывное удаление газов, образовавшихся в результате реакции. По истечении времени реакций производилось быстрое охлаждение нагретой части реакционного сосуда.

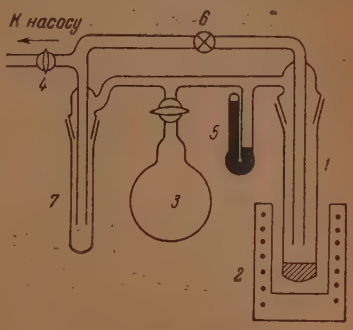


Рис. 1. Схема установки

Когда определялось влияние двуокиси углерода на скорость реакции сульфата бария с углем, мы еще до нагревания впускали газ в реакционный сосуд. По мере протекания реакции происходило выделение газов, поэтому в дальнейшем через кран *4* время от времени приходилось откачивать часть газов, чтобы сохранить их давление неизменным.

В экспериментах по восстановлению сульфата бария углем как в присутствии, так и в отсутствие газов в каждом отдельном опыте бралась новая навеска смеси реагирующих твердых веществ. В этих опытах за скоростью реакции мы следили по (выраженному в процентах к теоретическому выходу) количеству образовавшегося сульфида бария, определяемого после его разложения соляной кислотой и осаждения иона бария сульфат-ионом обычным весовым методом.

Исследование кинетики термического распада сульфита бария сводилось к следующему. Кварцевая пробирка диаметром 2 см и длиной 40 см запаянным концом помещалась в тигельную печь, нагретую до определенной температуры. Из этой пробирки азотом вытеснялся воздух, и затем в нее быстро вносилось около 1 г сульфита бария. Этот момент принимался за начало реакции. Через определенное время пробирка быстро вынималась из печи и охлаждалась холодной водой. Затем продукт реакции в виде порошка мы извлекали из пробирки, брали навеску около 0,5 г и обрабатывали ее при кипячении разбавленной соляной кислотой. Кипячение этой смеси производили до исчезновения запаха сероводорода и удаления двуокиси серы. Оставшийся осадок сульфата бария определяли обычным весовым методом.

Новый опыт проводился в той же последовательности. Количество вновь образовавшегося продукта реакции мы выражали в процентах к теоретическому выходу.

Температура во всех опытах измерялась при помощи термопары с точностью $\pm 5°$. Термопара была помещена в непосредственной близости к той части реакционного сосуда, в которой было помещено исследуемое вещество.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Восстановление сульфата бария углем в отсутствие газов относится к типичным твердофазным реакциям, так как $BaSO_4$, BaS и уголь являются веществами с температурой плавления, на много сотен градусов превышающей температуру наших опытов. Кроме того, эти соли являются соединениями с высокой термической устойчивостью, и в условиях проводимых нами опытов практически их диссоциация не происходила. Таким образом эта реакция осуществлялась путем диффузии и последующего взаимодействия ионов и атомов реагирующих твердых веществ. Повыше-

ние температуры в сильной степени ускоряет как первый, так и последующий процесс, что обуславливает значительный рост скорости образования конечного продукта превращения.

На рис. 2 по экспериментальным данным построены три кинетические кривые рассматриваемой реакции, снятые при различных температурах. Из этого рисунка видно, что при 800° сульфат бария очень медленно восстанавливается углем, при 850° реакция идет уже с заметной скоростью и лишь при 900° $BaSO_4$ взаимодействует с углем со значительной скоростью. Как мы установили далее, последующее повышение температуры сопровождалось возрастанием скорости реакции в еще большей степени.

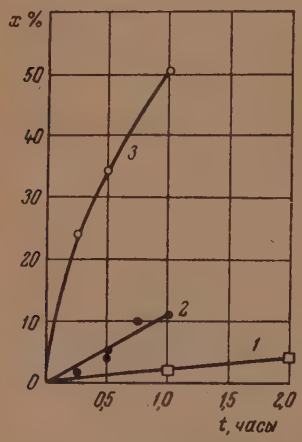


Рис. 2. Кинетические кривые восстановления сульфата бария углем. Кривые *1*, *2* и *3* сняты соответственно при 800, 850 и 900°

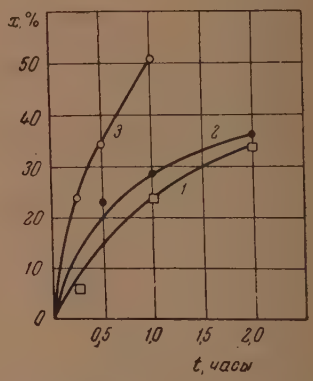


Рис. 3. Влияние состава исходной смеси на восстановление сульфата бария при 900°

Мы изучили также влияние состава исходной смеси на скорость исследуемой реакции. На рис. 3 представлены результаты наших опытов. Кривая *1* снята для реакции с исходной смесью $BaSO_4 + 2C$; кривая *2* — со смесью $BaSO_4 + 8C$ и кривая *3* — со смесью $BaSO_4 + 4C$. Как видно из рисунка, наибольшая скорость реакции наблюдалась в том случае, когда в исходной смеси на одну грамм-молекулу сульфата бария приходилось четыре грамматома углерода.

В случае реакции между твердыми веществами значительную роль может играть газообразная фаза. Взаимодействие сульфата бария с углем сопровождается образованием окиси углерода, которая, в свою очередь, также может восстанавливать ту же соль. Образовавшаяся при этом двуокись углерода при температуре наших опытов способна восстанавливаться углем до окиси углерода, которая, в свою очередь, снова может вступить в реакцию с сульфатом бария и т. д. Таким образом, как мы предположили, присутствие окиси или двуокиси углерода должно в значительной степени ускорять реакцию восстановления сульфата бария углем.

На рис. 4 результаты наших опытов, проведенных с целью подтверждения этого предположения, представлены в виде двух кинетических кривых. Экспериментальные точки кривой *1* этого рисунка соответствуют серии опытов, проведенных при непрерывном удалении газов, образовавшихся при взаимодействии $BaSO_4$ с углем. Кривая *2* снята при тех же условиях проведения опытов, но в реакционный сосуд с исходной смесью $BaSO_4 + 4C$ была впущена смесь газов, состоящая из окиси и двуокиси

углерода. Давление этих газов в течение всего опыта поддерживалось постоянным и равным 400 мм рт. ст.

Из этого рисунка видно, что восстановление сульфата бария углем в присутствии смеси окиси и двуокиси углерода протекает со скоростью, приблизительно в пять раз большей, чем та же реакция, протекающая в отсутствие этих газов. Эти опыты показывают, что при восстановлении сульфата бария углем в обычных условиях, т. е. без удаления образующихся при этом газов, наблюдается ускорение реакции, обусловленное присутствием смеси окиси углерода с углекислым газом.

Мы изучили также кинетику восстановления сульфата бария окисью углерода и водородом в динамических условиях. Уже из предварительных опытов нами было установлено, что восстановление $BaSO_4$ этими газами протекает значительно легче, чем восстановление углем.

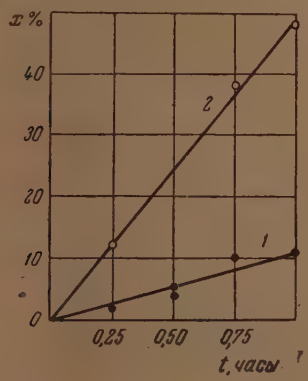


Рис. 4. Влияние газовой фазы на восстановление сульфата бария при 850°

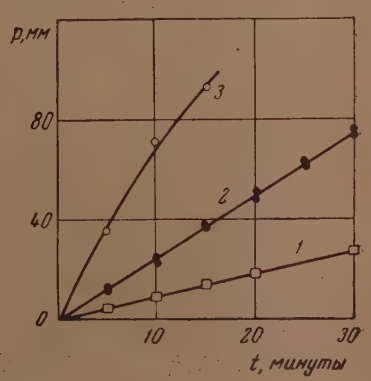


Рис. 5. Падение давления водорода в результате реакции $BaSO_4 + H_2$. Кривые *1*, *2* и *3* сняты соответственно при 712, 753 и 815°

На рис. 5 приведено для примера несколько кинетических кривых, выражающих падение давления водорода в результате его окисления до воды, которая вымораживанием быстро удалялась из сферы реакции. Из этого рисунка видно, что в начале взаимодействия сульфата бария с водородом реакция протекает с постоянной скоростью. Это дало нам возможность в дальнейшем исследовать начальную скорость (W) как функцию температуры и давления газа (p).

На рис. 6 через экспериментальные точки, нанесенные на график, построенный в координатах W и p, проведена прямая, показывающая, что начальная скорость реакции растет пропорционально давлению газа. Как мы установили, аналогичная зависимость имеет место при восстановлении сульфата бария окисью углерода.

Линейная зависимость начальной скорости реакции от давления газа указывает на то, что в условиях наших опытов на поверхности исходной твердой фазы плохо адсорбируется как водород, так и окись углерода, хотя давление этих газов в некоторых опытах достигало 600 мм рт. ст.

На рис. 7 по экспериментальным точкам построен график в координатах $\lg W$ и $1/T$. Из этого рисунка видно, что экспериментальные точки расположены близко от прямых. Следовательно, в изученной нами области изменения температур для обсуждаемых реакций применима общеизвестная зависимость скорости химического превращения от температуры:

$$W = W_0 e^{-E/RT}. \qquad (3)$$

Из наклона прямых *1* и *2* мы вычислили значение E для восстановления сульфата бария водородом и окисью углерода. Для реакции $BaSO_4 + H_2$ это значение оказалось равным 47 000 кал, а для реакции $BaSO_4 + CO$ оно равно 56 000 кал.

При определении энергии активации реакции восстановления сульфата бария газами мы должны считаться с адсорбцией исходных и конечных газообразных продуктов реакции. Следовательно, для нашего случая имеем равенство:

$$E_к = E_и - \lambda_1 + \lambda_2. \quad (4)$$

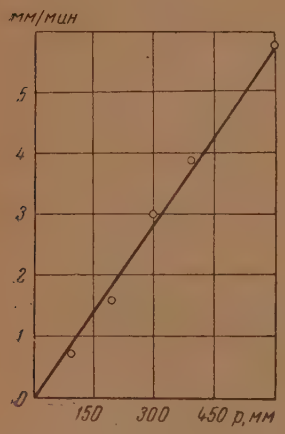


Рис. 6. Зависимость скорости падения давления водорода в реакции $BaSO_4 + H_2$ от начального давления газа при 730°

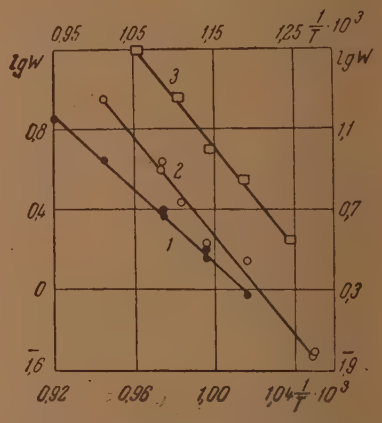


Рис. 7. Зависимость lg W от обратной температуры. Масштаб по абсциссе снизу и по ординате слева для прямых *1* и *2*, а масштаб по абсциссе сверху и по ординате справа для прямой *3*

Здесь $E_к$ — кажущаяся, а $E_и$ — истинная энергия активации, λ_1 и λ_2 — теплоты адсорбции соответственно исходных и конечных газообразных продуктов реакции.

Можно допустить, что теплоты адсорбции CO и CO_2, а также H_2 и H_2O в нашем случае мало различаются, поэтому поправки, вводимые в значение $E_и$ в формуле (4), практически исключают друг друга. Следовательно, можно считать, что

$$E_к \approx E_и = E. \quad (5)$$

Большое значение вычисленных нами энергий активации восстановления сульфата бария водородом и окисью углерода служит доказательством того, что скорость исследуемой реакции не определяется скоростью диффузии газа через промежутки между зернами твердого реагирующего вещества.

Мы полагаем, что механизм восстановления сульфата бария до сульфида сводится к следующему. Сначала сульфат-ион восстанавливается, например, углем, до сульфит-иона:

$$SO_4^{--} + C = SO_3^{--} + CO. \quad (6)$$

Затем образовавшаяся молекула окиси углерода реагирует дальше:

$$SO_4^{--} + CO = SO_3^{--} + CO_2. \quad (7)$$

Аналогичным образом с сульфат-ионом реагирует водород:

$$SO_4^{--} + H_2 = SO_3^{--} + H_2O. \quad (8)$$

Как известно [1], сульфит-ион при высокой температуре превращается по уравнению:

$$4SO_3^{--} = 3SO_4^{--} + S^{--}. \quad (9)$$

Эта реакция в случае бариевых солей протекает в твердой фазе и сопровождается выделением 6900 кал тепла в расчете на один моль образовавшегося сульфида.

Таким образом восстановление сульфата бария углем, окисью углерода и водородом должно сводиться лишь к образованию сульфита бария, который в дальнейшем, превращаясь по реакции (9), образует конечный продукт восстановления. Возникший при этом сульфат бария вновь подвергается восстановлению до сульфита.

Скорость образования конечного продукта реакции восстановления может определяться скоростью восстановления $BaSO_4$ до $BaSO_3$ или же скоростью распада сульфита бария до сульфата и сульфида. Для того чтобы выяснить, какая из этих стадий является определяющей, мы изучили кинетику реакции (9).

На рис. 8 по экспериментальным точкам построено несколько кинетических кривых, показывающих изменение количества $BaSO_4$ со временем реакции распада $BaSO_3$. По оси ординат на этом рисунке отложено количество сульфата бария, выраженное в процентах к теоретическому значению полного превращения. Как видно из того же рисунка, реакция распада сульфита бария протекает с заметной скоростью уже при 530° и очень быстро при 800°.

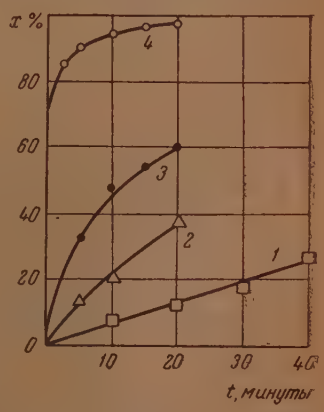


Рис. 8. Зависимость количества образовавшегося $BaSO_4$ при распаде $BaSO_3$ от времени реакции. Кривые *1*, *2*, *3* и *4* сняты соответственно при 530, 630, 670 и 800°

Из наклона кривой *3* рис. 7 мы определили энергию активации реакции (9), значение которой оказалось равным 23 600 кал.

Из сравнения значений энергии активации реакций (7), (8) и (9) видно, что энергия активации распада сульфита бария до $BaSO_4$ и BaS почти в два раза меньше энергии активации восстановления сульфата бария водородом и почти в 2,5 раза меньше соответствующего значения для реакции восстановления той же соли окисью углерода. Кроме того, мы должны учитывать также значительное различие в энергиях активации восстановления $BaSO_4$ водородом и окисью углерода.

Эти факты дают основание считать, что при восстановлении сульфата бария распад образовавшегося при этом сульфита бария на $BaSO_4$ и BaS по реакции (9) не является стадией, определяющей скорость нарастания количества сульфида со временем превращения. Таким образом наиболее медленно протекающей стадией в этой реакции является восстановление сульфата бария до его сульфита.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что в отсутствие газов восстановление сульфата бария углем в значительной степени зависит от состава исходной смеси. Наиболее энергично идет процесс восстановления, если исходная смесь состоит из 1 г-моля $BaSO_4$ и 4 г-атомов углерода в виде беззольного угля.

2. Показано, что присутствие окиси углерода или углекислого газа ускоряет процесс восстановления сульфата бария углем.

3. Изучена кинетика восстановления сульфата бария окисью углерода и водородом. Установлено, что начальная скорость реакции растет прямо пропорционально с давлением газа. Вычислено значение энергии активации этих процессов.

4. Изучена кинетика термического распада сульфита бария. Установлено, что этот процесс протекает весьма быстро при температуре восстановления сульфата бария углем, окисью углерода и водородом. На основании результатов исследования, полученных в данной работе, сделано заключение, что термический распад $BaSO_3$ на $BaSO_4$ и BaS не является стадией, определяющей скорость образования сульфида бария.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском госуд. университете

Поступила
15.XII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. J. W. Mellor, A Comprehensive Treatise on Inorganic a. Theoretical Chemistry, L, N. Y., 1946.
2. Ю. В. Карякин, Чистые химические реактивы, ГОНТИ, 1947.
3. Г. Боренман, Неорганические препараты, Госхимиздат, 1934.
4. М. М. Дубинин, ЖРФХО, 62, 1829, 1930.
5. В. А. Шушунов, Журн. физ. химии, 23, 1922, 1949.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СОЛЕЙ ИЗ ПЕРЕСЫЩЕННЫХ РАСТВОРОВ

I. КИНЕТИКА РОСТА ЕДИНИЧНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Н. А. Фигуровский и Т. А. Комарова

Скорость кристаллизации солей зависит, как известно, от величины поверхности растущих кристаллов, от степени относительного пересыщения раствора и ряда других факторов, связанных, в частности, с индивидуальными свойствами солей. Роль отдельных параметров в процессе кристаллизации до сих пор недостаточно выяснена. Между тем для создания полной теории кристаллизации важно установить относительное значение отдельных величин, определяющих скорость кристаллизации. Имеющиеся экспериментальные результаты [1—8] далеко недостаточны для того, чтобы на их основе можно было сделать соответствующие обобщения.

Естественно, что изучение роли отдельных параметров, определяющих скорость кристаллизации, должно проводиться в условиях, когда влияние других факторов либо исключено, либо точно определено. Представляется интересным исследовать скорость кристаллизации при неизменном пересыщении и определенной величине действующей поверхности растущих кристаллов.

Нами изучался рост единичных кристаллов некоторых солей как в условиях постоянного, так и в обычных условиях убывающего пересыщения. Исследование проводилось весовым методом при помощи стеклянных микровесов [9]. Выбранные нами для исследования соли ($KAl(SO_4)_2.12H_2O$; $CuSO_4.5H_2O$) способны образовывать устойчивые пересыщенные растворы в широком диапазоне пересыщений.

Пересыщенный раствор дважды перекристаллизованной соли готовился для опытов в количестве около 3 л, фильтровался, затем помещался в стаканы и охлаждался до 20°. В один из стаканов погружался предварительно взвешенный кристалл соли, укрепленный на платиновом подвесе. Затем включался секундомер и производилось наблюдение кинетики роста кристалла. В процессе опыта периодически определялась концентрация раствора и его плотность. Опыты проводились без перемешивания.

СКОРОСТЬ РОСТА ЕДИНИЧНЫХ КРИСТАЛЛОВ В УСЛОВИЯХ ПОСТОЯННОГО ПЕРЕСЫЩЕНИЯ

Постоянное пересыщение поддерживалось периодической сменой стаканов с растворами так, чтобы количество соли, выделяющейся из каждой порции раствора, было на 2—3 порядка меньше количества соли, способной выделиться из раствора [2].

Были проведены две серии опытов выращивания единичных кристаллов алюмокалиевых квасцов в интервале пересыщений от 0,18 до 1,21 относительных единиц и одна серия опытов выращивания единичных кристаллов медного купороса в интервале пересыщений от 0,06 до 0,57 относительных единиц.

В табл. 1 приведены основные данные об условиях роста отдельных кристаллов алюмокалиевых квасцов и медного купороса. Увеличение веса кристаллов во времени показано на графиках (рис. 1, 2 и 3), на которых приведена лишь часть экспериментально полученных точек (ввиду их множества). Все экспериментальные точки хорошо ложатся на кривые.

Таблица 1

Данные об условиях роста единичных кристаллов при постоянном пересыщении

№ опыта	Исходный вес кристалла P_0, г	Относительное пересыщение x_0	Количество соли, отлагающейся в ед. времени на ед. поверхности $10^3 \frac{\Delta P_i}{\Delta t_i S_{t'}}$ г/мин см²	Величина эмпирических коэффициентов $10^3 B_1$	$10^5 B_2$	$10^3 B_0$
Первая серия опытов с $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$						
1	0,0433	0,19	0,46	0,356	0,014	—0,844
2	0,0455	0,31	1,02	0,657	0,233	—0,574
3	2,3908	0,36	0,77	5,526	0,387	—0,036
4	0,0281	0,43	1,43	0,582	0,510	—1,646
5	0,1102	0,58	1,90	1,309	1,412	2,120
6	0,0870	0,74	2,34	2,998	1,263	—3,303
7	0,0266	0,94	3,33	0,294	3,514	—1,143
8	0,0467	1,00	3,69	1,821	3,835	0,1050
9	0,2960	1,10	5,46	9,905	12,30	—1,788
Вторая серия опытов с $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$						
1	0,2041	0,18	0,25	0,51	—0,09	—44,3
2	0,2834	0,41	0,81	1,40	0,14	— 0,5
3	0,3505	0,42	0,85	1,60	0,34	— 9,6
4	0,5583	0,52	1,27	3,76	0,07	—24,3
5	0,4717	0,63	1,63	3,41	1,97	20,7
6	0,0993	0,74	2,58	2,48	1,32	—26,7
7	0,7322	0,87	3,08	1,17	—3,48	—56,9
8	0,0686	0,99	4,30	2,62	5,17	—31,4
9	0,8644	1,21	5,45	23,87	—12,31	—16,2
Опыты с $CuSO_4 \cdot 5H_2O$						
1	2,4708	0,06	0,11	0,011	0,000	1,21
2	2,2799	0,12	0,25	0,028	—0,002	0,04
3	1,3600	0,14	0,45	0,026	0,002	2,06
4	2,6816	0,18	0,57	0,552	0,003	0,76
5	2,0289	0,38	2,64	Не определены		
6	3,1608	0,57	5,96	0,350	0,675	6,04

Характер кривых дает возможность выразить зависимость между количеством выделившегося вещества ΔP и временем кристаллизации t эмпирическим уравнением типа: $\Delta P = B_0 + B_1 t + B_2 t^2$. Коэффициенты B_0, B_1 и B_2 вычислялись методом средних и помещены в табл. 1 в столбцах 5—7.

Для нахождения средних скоростей кристаллизации (табл. 1, столбец 4) графически вычислялось количество соли ΔP_i, выделившейся в отдельные промежутки времени Δt_i. Прирост в весе кристалла относился к поверхности кристалла $S_{t'}$ и времени Δt_i. Расчет поверхности проводился из веса кристалла для момента времени t' (середина промежутка Δt_i). Вес кристалла равен $P_{t'} = P_0 + \Delta P_{t'}$.

Зависимость между средними скоростями кристаллизации и величиной поверхности для всех трех серий опытов однотипна. Результат первой серии опытов с алюмокалиевыми квасцами приведен на графике (рис. 4). Как видно из рисунка, рассчитанные точки хорошо ложатся на прямые, указывая на постоянство скорости кристаллизации при данном пересыщении для данной соли. Разброс точек в отдельных опытах объясняется допущением постоянства величины поверхности для достаточно большого

промежутка времени, а также относительно большими рабочими пересыщениями, вызывающими трудности термостатирования. Образованием дополнительных зародышей на поверхности растущего кристалла обусловлены расхождения, которые наблюдаются при установлении зависимости

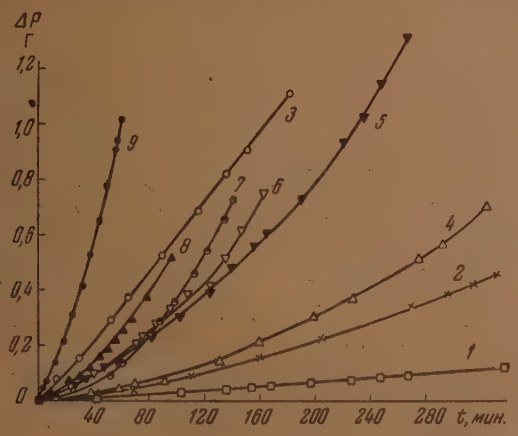


Рис. 1. Кинетика роста единичных кристаллов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ в условиях постоянного пересыщения. Первая серия опытов. *1* кривая — относительное пересыщение $x_0 = 0{,}19$; *2* — $x_0 = 0{,}31$; *3* — $x_0 = 0{,}36$; *4* — $x_0 = 0{,}43$; *5* — $x_0 = 0{,}58$; *6* — $x_0 = 0{,}74$; *7* — $x_0 = 0{,}94$; *8* — $x_0 = 1{,}00$; *9* — $x_0 = 1{,}10$

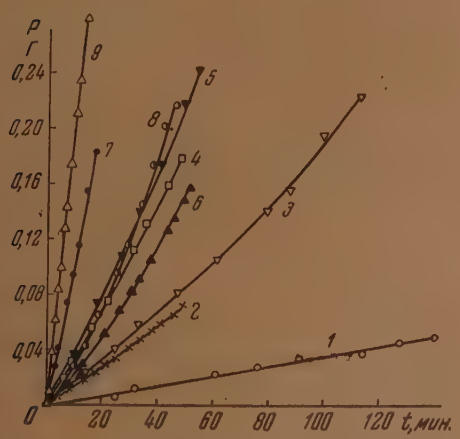


Рис. 2. Кинетика роста единичных кристаллов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ в условиях постоянного пересыщения. Вторая серия опытов. *1* кривая — относительное пересыщение, $x_0 = 0{,}18$; *2* — $x_0 = 0{,}41$; *3* — $x_0 = 0{,}42$; *4* — $x_0 = 0{,}52$; *5* — $x_0 = 0{,}63$; *6* — $x_0 = 0{,}74$; *7* — $x_0 = 0{,}87$; *8* — $x_0 = 0{,}99$; *9* — $x_0 = 1{,}21$

между средними скоростями кристаллизации и величиной относительного пересыщения в параллельных сериях опытов с $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Эта зависимость показана на рис. 5 (кривая *1*). Однако расхождения параллельных серий опытов невелики, и точки, соответствующие обеим сериям

опытов, хорошо ложатся на кривой. На рис. 5 приведен ряд значений $\frac{\Delta P_i}{\Delta t_i S_{t'}} = f(x_0)$, который отсутствует на кинетических кривых и на кривых зависимости $\frac{\Delta P_i}{\Delta t_i S_{t'}}$ от величины поверхности, что обусловлено аналогией результатов.

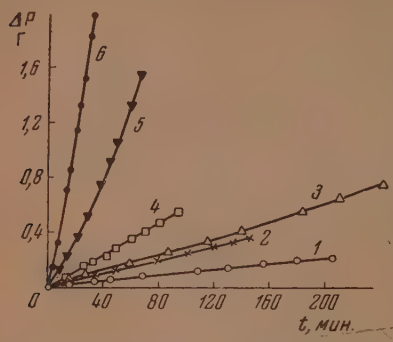


Рис. 3. Кинетика роста единичных кристаллов $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в условиях постоянного пересыщения. *1* кривая — $x_0 = 0{,}06$; *2* — $x_0 = 0{,}12$; *3* — $x_0 = 0{,}14$; *4* — $x_0 = 0{,}18$; *5* — $x_0 = 0{,}38$; *6* — $x_0 = 0{,}57$

Как видно из рис. 5, средние скорости кристаллизации алюмокалиевых квасцов (кривая *1*) меньше средних скоростей кристаллизации медного купороса (кривая *2*). Зависимость между средними скоростями кристаллизации и величинами относительного пересыщения может быть выражена эмпирическими уравнениями:

$$10^3 \frac{\Delta P_i}{\Delta t_i S_{t'}} = 0{,}100 + 1{,}025x_0 + 2{,}67x_0^2$$

для опытов с $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$,

$$10^3 \frac{\Delta P_i}{\Delta t_i S_{t'}} = 0{,}0300 + 0{,}538x_0 + 15{,}0x_0^2$$

для опытов с $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

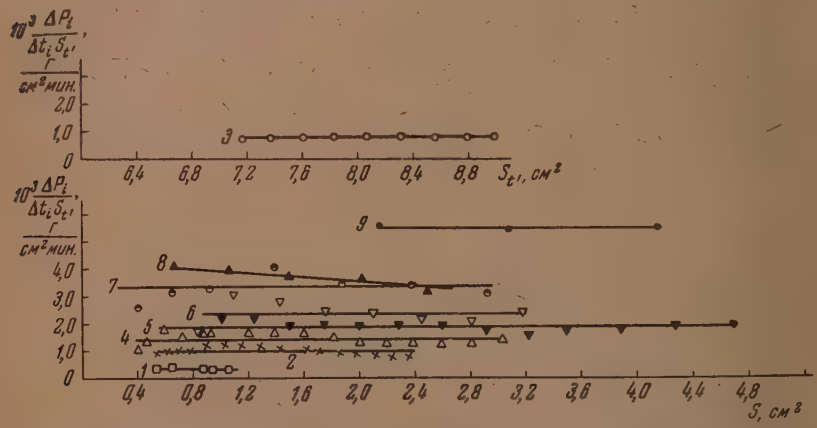


Рис. 4. Зависимость между скоростью кристаллизации $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ и величиной поверхности растущих кристаллов. Первая серия опытов при постоянном пересыщении

Процесс кристаллизации можно рассматривать как пример простейшей гетерогенной реакции. Из литературы [3—5] известно, что скорость кристаллизации различных солей пропорциональна либо первой, либо второй степени пересыщения. Порядок реакции кристаллизации можно определить по двум формулам, предложенным Е. Н. Гапоном [5], без вывода кинетического уравнения реакции. Если кристаллизация идет на равных по

размерам поверхностях, то порядок реакции кристаллизации n_A равен

$$n_A = \frac{\lg \frac{v_1}{v_2}}{\lg \frac{x_1}{x_2}}, \qquad (1)$$

где $v_1 = \left(\frac{\Delta P_i}{\Delta t_i S_{t'}}\right)_1$ и $v_2 = \left(\frac{\Delta P_i}{\Delta t_i S_{t'}}\right)_2$ — скорости процесса кристаллизации, x_1 и x_2 — соответствующие величины пересыщений, причем $\frac{x_1}{x_2} \geqslant 1{,}5$. Для поверхностей разного размера порядок реакции кристаллизации определяется следующим образом [5]:

$$n_B = \frac{\lg \frac{v_1}{v_2} - \lg \frac{S_1}{S_2}}{\lg \frac{x_1}{x_2}}, \qquad (2)$$

где n_B — порядок реакции кристаллизации, $v_1 = \left(\frac{\Delta P_i}{\Delta t_i}\right)_1$ и $v_2 = \left(\frac{\Delta P_i}{\Delta t_i}\right)_2$, поскольку интервал времени выбирался одинаковым, $\frac{v_1}{v_2} = \frac{(\Delta P_i)_1}{(\Delta P_i)_2}$, S_1 и S_2 — значения соответствующих поверхностей растущих кристаллов.

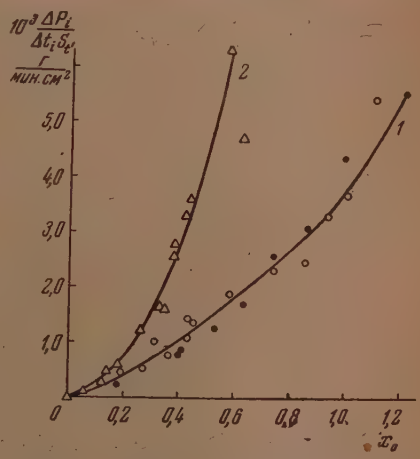


Рис. 5. Зависимость между скоростью роста единичных кристаллов и величиной относительного пересыщения растворов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (*1* кривая, ⊙ — первая серия опытов, ● — вторая серия опытов), *2* кривая $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

Порядок реакции кристаллизации, определенный на основании полученных нами экспериментальных данных, приводится в табл. 2.

Для всех трех серий опытов наиболее вероятным является второй порядок реакции. Из этого следует, что зависимость между скоростью кристаллизации и величиной относительного пересыщения, показанная на рис. 5,

Таблица 2

Определение порядка реакции кристаллизации

По формуле (1)			По формуле (2)			
$\frac{v_1}{v_2}$	$\frac{x_1}{x_2}$	n_A	$\frac{(\Delta P_i)_1}{(\Delta P_i)_2}$	$\frac{S_1}{S_2}$	$\frac{x_1}{x_2}$	n_B
2,01	1,54	1,6	0,96	0,36	1,57	2,1
2,47	1,61	1,9	1,00	2,33	2,58	1,5
2,95	1,90	1,6	1,43	0,50	1,57	2,3
3,81	2,12	1,8	1,53	0,48	1,76	2,0
4,29	2,33	1,7	2,82	1,22	1,49	2,1
4,64	2,88	1,5	3,34	1,23	1,62	1,9
10,3	4,11	1,6	4,65	1,97	1,49	2,1
2,27	2,00	1,2	2,67	0,64	2,34	1,7
2,28	1,50	2,0	2,80	1,00	2,00	1,5
10,3	3,16	2,0	2,83	0,80	2,11	1,7
10,4	3,16	2,0	3,00	1,13	1,50	2,4
13,2	4,07	1,8	8,80	0,96	3,16	1,9
54,1	9,50	1,8	22,0	0,95	6,34	1,7

может быть выражена уравнением

$$\frac{\Delta P_i}{\Delta t_i S_i} = kx_0^2,$$

причем $k = 0{,}019$ для $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и $k = 0{,}0055$ для $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Установленный нами второй порядок реакции кристаллизации указывает, что принятие одного диффузионного механизма кристаллизации недостаточно для объяснения реально идущего процесса, что необходимо учитывать дегидратационные и вообще химические процессы.

РОСТ ЕДИНИЧНЫХ КРИСТАЛЛОВ В УСЛОВИЯХ УБЫВАЮЩЕГО ПЕРЕСЫЩЕНИЯ

В опытах при убывающем пересыщении выделение соли на подвешенный в раствор кристалл происходило из одной и той же порции раствора. В течение опыта, как и раньше, периодически определялась не только прибыль в весе растущего кристалла, но и концентрация (пересыщение) раствора и его плотность.

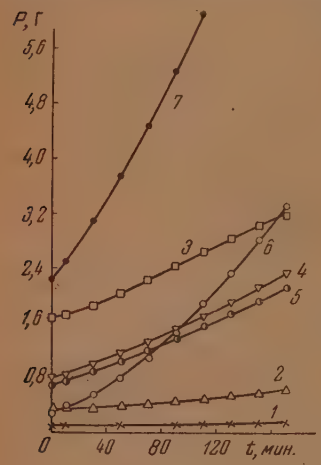


Рис. 6. Кинетика роста единичных кристаллов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ в условиях убывающего пересыщения. *1* кривая относится к кристаллизации из раствора, исходное относительное пересыщение которого $x_{отн.\ исх.} = 0{,}25$; *2* — $x_{отн.исх.} = 0{,}50$; *3* — $x_{отн.\ исх.} = 0{,}75$; *4* и *5* — $x_{отн.\ исх.} = 1{,}00$; *6* и *7* — $x_{отн.\ исх.} = 1{,}50$

Кинетика роста кристаллов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ была изучена при 20° при пяти различных исходных пересыщениях (0,25; 0,50; 0,75; 1,0; 1,5 относительных единиц). Основные данные об условиях роста единичных кристаллов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ приведены в табл. 3.

В опытах 4 и 5 величины исходных кристаллов мало отличаются друг от друга. Кинетические кривые роста этих кристаллов (рис. 6) в растворах одинакового исходного пересыщения имеют почти на всем протяжении одну и ту же кривизну. В опытах 6 и 7 начальные размеры кристаллов резко отличаются один от другого. Кинетические кривые имеют различный характер, однако средние скорости кристаллизации в связи с одинаковым пересыщением исходных растворов имеют одинаковое значение ($3{,}6 \cdot 10^{-3}$ г/мин·см^2). Эти результаты с достаточной убедительностью показывают, что такой прием расчета средних скоростей кристаллизации приводит к хорошо совпадающим результатам.

При малых пересыщениях в течение опыта форма исходного кристалла не искажается (первые два опыта). При больших пересыщениях наблюдается прорастание граней кристаллов. Это ведет к тому, что при больших пересыщениях за счет дополнительного развития поверхности кристаллов не происходит резкого падения скорости по мере убыли пересыщения.

После введения кристалла в раствор скорость кристаллизации возрастает от нуля до некоторой величины, характерной для данного пересыщения, и далее не растет. Чем меньше пересыщение, тем больше времени требуется для достижения наибольшей скорости кристаллизации (первые два опыта сравнительно с последующими, рис. 6 и 7). При малых пересыщениях (два первых опыта) эта наибольшая скорость в течение длительного времени остается постоянной.

На рис. 8 (кривая *1*) показана зависимость средних скоростей роста кристаллов алюмокалиевых квасцов от величины исходного пересыщения.

Таблица 3

Данные об условиях роста единичных кристаллов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ при убывающем пересыщении

№ опыта	Вес исходного кристалла P_0, г	Начальное относительн. пересыщение $x_{отн.\ исх.}$	Плотность исходного раствора, г/мл	Плотность раствора в конце опыта, г/мл	Эмпирические коэффициенты		
					$10^3 B_1$	$10^5 B_2$	$10^3 B_0$
1	0,0997	0,25	1,059	1,059	0,18	0,11	—0,35
2	0,3292	0,50	1,075	1,065	1,34	0,38	—0,73
3	1,6879	0,75	1,078	1,073	9,61	—0,01	—9,76
4	0,6920	1,00	1,088	1,077	7,39	1,15	—2,76
5	0,7876	1,00	1,085	1,071	7,12	0,87	—1,45
6	0,2944	1,50	1,11	1,09	9,54	5,06	—7,74
7	2,2542	1,50	1,117	1,094	27,63	7,43	—5,48

До тех пор пока форма кристалла в процессе роста не искажается, средние скорости кристаллизации прямо пропорциональны величине пересыщения. Однако с дальнейшим увеличением пересыщения скорость кристаллизации растет быстрее, чем растет пересыщение, что объясняется, как уже указывалось, образованием и ростом поликристаллического агрегата за счет прорастания граней исходного кристалла. При сопоставлении результатов роста кристаллов в условиях постоянного (рис. 8, кривая *2*) и убывающего (рис. 8, кривая *1*) пересыщения видно, что характер кинетических кривых и средних скоростей роста кристаллов в общем одинаков в обоих случаях. В исследованном диапазоне пересыщений средние скорости кристаллизации в условиях убывающего пересыщения меньше средних скоростей кристаллизации при постоянном пересыщении, причем с ростом пересыщения это различие увеличивается.

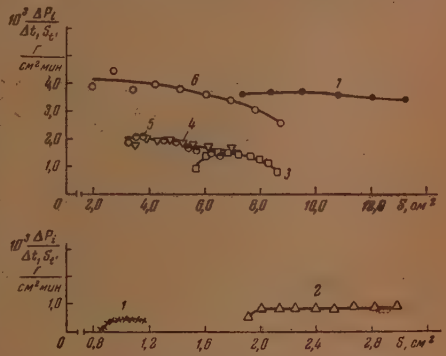


Рис. 7. Зависимость между скоростью кристаллизации $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ и величиной поверхности растущих в условиях убывающего пересыщения кристаллов

На основании опытных данных по формуле (1) был определен порядок реакции кристаллизации в условиях убывающего пересыщения (табл. 4). Как видно, рост кристаллов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ в диапазоне пересыщений от $x_{отн.\ исх.} = 0,25$ до $x_{отн.\ исх.} = 1,5$ относительных единиц в условиях убывающего пересыщения протекает как реакция второго порядка.

Таблица 4

Порядок реакции кристаллизации $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ в условиях убывающего пересыщения

$\frac{v_1}{v_2}$	2,00	2,50	2,90	3,60	4,17	7,25	10,4	15,0	30,2
$\frac{x_1}{x_2}$	1,50	1,50	2,00	2,00	2,00	3,00	3,00	4,00	6,00
n_A	1,7	2,3	1,5	1,9	2,0	1,8	2,1	2,0	1,9

Методом средних и методом наименьших квадратов был проведен подбор эмпирических коэффициентов уравнения $\Delta P = B_0 + B_1 t + B_2 t^2$. Данные о величине коэффициентов B_0, $B_1 B_2$ приведены в столбцах 6—8 табл. 3. Зависимость между средними скоростями кристаллизации и величиной относительного пересыщения может быть выражена уравнением:

$$10^3 \frac{\Delta P_i}{\Delta t_i S_{t'}} = 0{,}386 + 0{,}00824 x_0 + 1{,}37\, x_0^2.$$

Результаты проведенных исследований показывают, что кинетика роста единичных кристаллов в условиях постоянного и убывающего пересыщения внешне однотипна, различие состоит только в величине средней

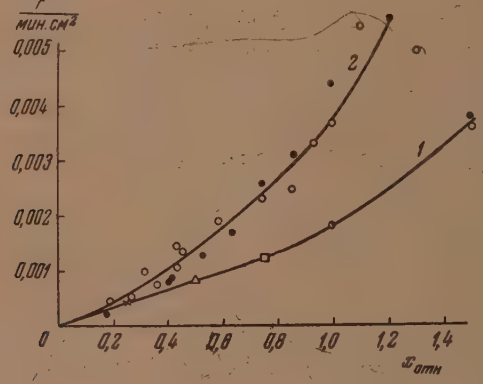


Рис. 8. Зависимость между величинами средних скоростей роста единичных кристаллов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ и относительного пересыщения. *1* кривая — рост в условиях убывающего пересыщения; *2* кривая — рост в условиях постоянного пересыщения

скорости роста кристаллов, что обусловлено большей скоростью образования двумерных зародышей.

Особо следует отметить роль поверхности в качестве фактора, определяющего скорость роста кристаллов. Как вытекает из изложенного, при больших пересыщениях поверхность растет быстрее, сглаживая влияние других факторов.

КИНЕТИКА РОСТА ГРУППЫ КРИСТАЛЛОВ $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ В УСЛОВИЯХ ПОСТОЯННОГО ПЕРЕСЫЩЕНИЯ

Вышеописанные опыты относились к росту единичных кристаллов. Обычно же при кристаллизации наблюдается одновременный рост группы кристаллов. Для выяснения закономерностей выделения соли в этих условиях нами были проведены опыты по кристаллизации алюмокалиевых квасцов при постоянном пересыщении.

В предварительно приготовленный пересыщенный раствор квасцов вместо кристалла на коромысло микровесов подвешивалась стеклянная чашечка. Начало кристаллизации определялось введением нескольких маленьких кристаллов примерно одинакового размера с известным общим весом. Постоянство пересыщения поддерживалось, как и прежде, периодической сменой стаканов с пересыщенным раствором. Количество соли, выделяющейся из раствора в процессе кристаллизации, фиксировалось при помощи катетометра по прогибу коромысла микровесов. Кроме того, проводилось определение плотности и концентрации раствора.

Опыты по кристаллизации $KAl(SO_4)_2.12H_2O$ в таких условиях проводились при различных пересыщениях. Кинетика роста группы кристаллов алюмокалиевых квасцов показана на рис. 9.

Было проведено 9 опытов в диапазоне пересыщений от 0,18 до 1,21 относительных единиц. В опытах 1—4 число мелких кристаллов в затравке не было определено. Известен лишь общий вес затравки. В опыте 1 пересыщение было достаточно малым, так что дополнительного образования центров кристаллизации не происходило, наблюдался лишь рост внесенных кристаллов. Кинетика кристаллизации выражается прямой линией.

В опытах 2—4 при той же затравке, что и в первом опыте (много мелких кристаллов), но при более высоких пересыщениях, происходило лавинное образование новых центров кристаллизации и быстрый рост поверхности ранее внесенных кристаллов. Кинетика кристаллизации выражается в этом случае S-образной кривой (опыты 2,3) или быстро поднимающейся кривой (опыт 4). Первый пологий участок S-образной кривой соответствует скрытому периоду образования новых центров кристаллизации и росту ранее внесенных. Средний участок S-образной кривой соответствует быстрому увеличению суммарной поверхности кристаллов, выделению большого количества вещества. Второй пологий участок S-образной кривой представляет собой прямую линию с большим углом наклона к оси абсцисс. Этот период кристаллизации характеризуется значительным сокращением поверхности ранее образовавшихся кристаллов, происходящим из-за срастания кристаллов. Кроме того, взаимно сближенные кристаллы препятствуют диффузии раствора в межкристаллические пространства на чашечке микровесов.

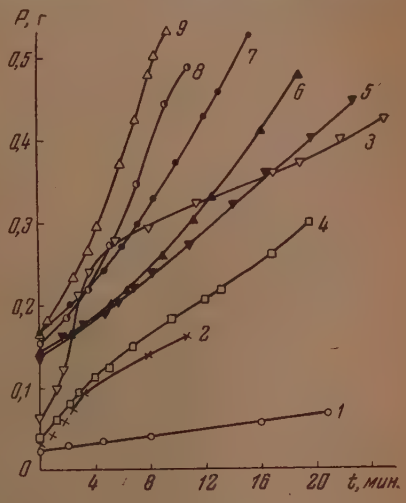


Рис. 9. Кинетика роста группы кристаллов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ в условиях постоянного пересыщения. *1* кривая— относительное пересыщение раствора $x_0 = 0{,}18$; *2* — $x_0 = 0{,}41$; *3* — $x_0 = 0{,}42$; *4* — $x_0 = 0{,}52$; *5* — $x_0 = 0{,}63$; *6* — $x_0 = 0{,}74$; *7* — $x_0 = 0{,}87$; *8* — $x_0 = 0{,}99$; *9* — $x_0 = 1{,}21$

В опытах 5—9 в качестве затравки употреблялось 9—10 кристаллов примерно одинакового размера. Кинетические кривые выделения вещества из растворов на этих кристаллах при дополнительном образовании новых центров кристаллизации представляют собой тем более круто поднимающиеся кривые, чем больше пересыщение и вес исходных кристаллов. Такой же характер имеет кривая выделения соли в опыте 4.

На основании изучения кинетики роста группы кристаллов и полученных данных о количестве соли, выделившейся на единице поверхности в единицу времени (табл. 1, столбец 4), можно определить величину действующей поверхности, на которой происходит выделение соли для любого момента процесса кристаллизации.

Из опытных данных (рис. 9) были определены средние скорости кристаллизации $\frac{\Delta P_i}{\Delta t_i}$ для отдельных промежутков времени Δt_i и изменение действующей поверхности в течение каждого опыта по количеству соли, отлагающейся в единицу времени на единице поверхности (табл. 1, столбец 4).

Изменение действующей поверхности кристаллизации во времени по-

казано на рис. 10. Во всех опытах в течение первых двух минут происходит резкое увеличение поверхности в 2—25 раз. Однако в дальнейшем изменение поверхности происходит не только за счет роста кристаллов (опыты 5—9), но и за счет их срастания (опыты 1—4), вследствие влияния этих двух факторов действующая поверхность во всех опытах принимает примерно одно и то же значение около 8 см².

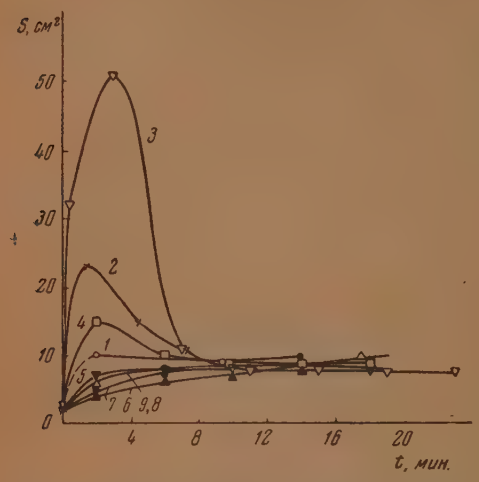


Рис. 10. Изменение во времени действующей поверхности кристаллизации $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований роста одиночных кристаллов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ и $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ установлено:

1) При постоянном пересыщении между скоростью кристаллизации и относительным пересыщением существует параболическая зависимость типа. $\frac{\Delta P_i}{\Delta t_i S_{t'}} = kx_0^2$, для $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ $k = 0{,}019$, для $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $k = 0{,}0055$.

2) Изучение кинетики роста единичных кристаллов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ и $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ полностью подтверждает положение о постоянстве средней скорости кристаллизации, отнесенной к единице поверхности роста при неизменном пересыщении.

3) Изучение роста единичных кристаллов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ в условиях убывающего пересыщения показывает, что скорость кристаллизации в этих условиях меньше, чем в условиях постоянного пересыщения.

4) Весовой метод изучения скорости кристаллизации позволяет определить в первом приближении величину действующей поверхности, на которой происходит отложение вещества.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
14.I.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. J. W. Gibbs, Thermodynamische Studien, Leipzig; 1892, M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung, Dresden und Leipzig, 1939, И. Н. Странский, Р. Каишев, Усп. физ. наук, 21, 408, 1939.
2. И. И. Андреев, ЖРФ-ХО, ч. хим., 39, 624, 1907; 40, 397, 1908.
3. R. Marc Zs. Phys. Chem., 61, 358, 1908; 67, 470, 1909; 73, 685, 1910; 79, 71, 1912.
4. В. Н. Фишер, Исследования над пересыщенными растворами солей, Рига, 1913.
5. Е. Н. Гапон, Укр. хим. журн., 4, 161, 505, 1929.
6. В. Д. Кузнецов, Физика твердого тела, ч. I, Томск, 1937.
7. М. Л. Чепелевецкий, Физико-химические основания кислотной переработки фосфатов, докторск. дисс., Москва, 1946—47.
8. Сб. Новые исследования по кристаллографии и кристаллохимии, тт. 1—4, 1950—1951, под ред. Г. Б. Бокия.
9. Н. А. Фигуровский, Седиментометрический анализ, М., АН СССР, 1948.

О КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ В ЧЕТВЕРНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ ИЗ ХЛОРИДОВ СУЛЬФАТОВ И ВОЛЬФРАМАТОВ ЛИТИЯ И КАЛИЯ

А. Г. Берман, А. И. Кислова и В. И. Посыпайко

Как известно, в случае, когда компоненты четверной, взаимной системы кристаллизуются в чистом состоянии и не образуют твердых растворов, объем призмы расчленяется на шесть объемов кристаллизации шести компонентов (солей) системы. Примером может служить призма Na, Tl ‖ NO_3 Cl, SO_4, изученная Н. П. Лужной [1]. Двумя стабильными тройными сечениями призма в этом случае разделяется на три стабильных тетраэдра, в каждом из которых имеется четверная эвтектика. В случае же появления в системе непрерывных твердых растворов число объемов кристаллизации уменьшается, как и число стабильных тетраэдров. Например, в изученной Н. С. Домбровской четверной взаимной системе Na, K ‖ F, Br, J [2] число объемов кристаллизации внутри призмы сокращено до трех и призма рассечена на две части.

При образовании комплексных соединений* между компонентами такой системы наряду с химизмом усложняется как диаграмма системы, так и ее исследование. При этом увеличивается число объемов кристаллизации и число стабильных тетраэдров. Подтверждающим примером может служить изученная нами визуально политермическим методом [3] четверная взаимная система Li, K ‖ Cl, SO_4, WO_4.

Изображаемая, как обычно, в виде трехгранной прямоугольной призмы [4] данная система характеризуется наличием двух комплексных соединений: 1 : 1 $Li_2WO_4.K_2WO_4$ и 1 : 1 $Li_2SO_4.K_2SO_4$**, на противоположных сторонах. Эти комплексные соединения установлены впервые нами при изучении тройной взаимной системы Li, K ‖ SO_4, WO_4 [5].

Представленный на рис. 1 квадрат (состава этой взаимной системы) показывает нам, что в системе установлено наличие конгруэнтно плавящихся комплексных соединений 1 : 1 $Li_2WO_4.K_2WO_4$ на бинарной стороне Li_2WO_4 — K_2WO_4 с максимумом при 626° и 1 : 1 $Li_2SO_4.K_2SO_4$ на стороне Li_2SO_4 — K_2SO_4 с максимумом при 736°.

Приводим кривые плавкости указанных двойных систем (табл. 1).

Поверхность ликвидуса системы состоит из шести основных полей кристаллизации, из которых два являются полями соединений $Li_2WO_4.K_2WO_4$ и $Li_2SO_4.K_2SO_4$, занимающих соответственно площади 10,04 и 21,8%, а четыре — полями чистых компонентов. Поля сульфата калия, сульфата лития и вольфрамата лития разбиваются дополнительно на участки α- и β-модификаций. Расположенные на противоположных сторонах квадрата состава комплексные соединения определяют основной характер системы и смещают обменное равновесие в сторону вновь образованного стабильного сечения из обоих комплексов: $Li_2WO_4.K_2WO_4$ — — $Li_2SO_4.K_2SO_4$, которое разбивает квадрат состава на два тетрагона, триангулирующих, в свою очередь, на два фазовых треугольника. В системе реакция комплексообразования на двух противоположных

---

* Типа двойных солей.

** Условно обозначим соединения $Li_2WO_4.K_2WO_4$ через D_1 и $Li_2SO_4.K_2SO_4$ через D_2.

Таблица 1

Двойная Li_2WO_4—K_2WO_4				Двойная Li_2SO_4—K_2SO_4			
$\%K_2WO_4$	$t°$	$\%K_2WO_4$	$t°$	$\%K_2SO_4$	$t°$	$\%K_2SO_4$	$t°$
0	738	50	626	0	856	32	666
5	716	55	618	5	752	35	688
10	690	60	600	10	650	38	702
15	658	62,5	582	15	556	42	722
20	644	65	588	18	542	46	730
25	618	70	654	20	536	50	732
30	586	75	712	22	542	55	726
32,5	566	80	760	24	574	60	716
35	574	85	800	26	600	65	770
40	600	90	846	28	625	70	825
45	618	100	926	30	648	100	1069

сторонах квадрата преобладает над реакцией обменного разложения. Система Li, K ‖ SO_4, WO_4 классифицирована как взаимная система адиагонально-поясного типа.

Для подтверждения устойчивости комплексных соединений $Li_2WO_4.K_2WO_4$ и $Li_2SO_4.K_2SO_4$ в составе четверной взаимной системы

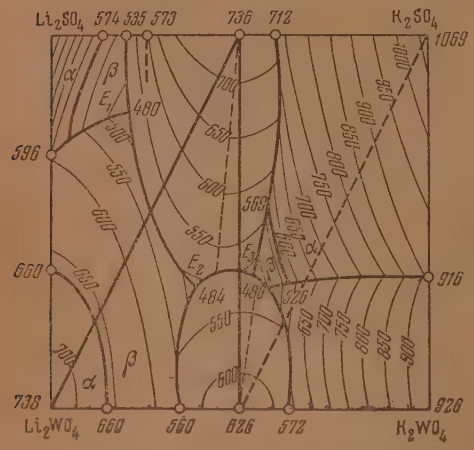


Рис. 1. Проекция пространственной диаграммы взаимной системы Li, K ‖ SO_4, WO_4 на квадрат состава

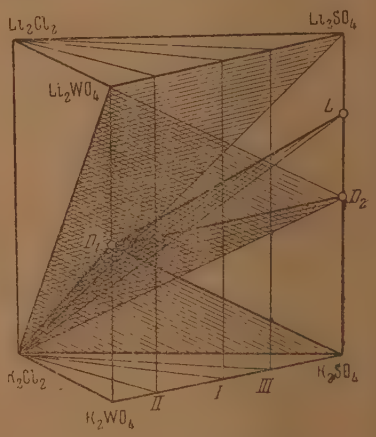


Рис. 2. Схема разрезов через призму состава Li, K ‖ Cl, SO_4, WO_4

Li, K ‖ Cl, SO_4, WO_4 была изучена «внутренность» призмы — состава этой системы при помощи ряда внутренних сечений через нее, именно трех книжных и пяти треугольных сечений (рис. 2).

В данной статье мы затронули только те из них, которые непосредственно подтверждают образование комплексных соединений D_1 и D_2 в четверной взаимной системе и устанавливают границы их объемов кристаллизации.

Прежде всего необходимо остановиться на трех книжных сечениях*, а именно:

* Книжные сечения мы условно считаем тройными взаимными системами и применяем к ним те же методы исследования.

I книжное сечение —

$$(50\%\ Li_2WO_4 + 50\%\ Li_2SO_4) - (50\%\ K_2WO_4 + 50\%\ K_2SO_4) - Li_2Cl_2 - K_2Cl_2.$$

II книжное сечение —

$$(80\%\ Li_2WO_4 + 20\%\ Li_2SO_4) - (80\%\ K_2WO_4 + 20\%\ K_2SO_4) - Li_2Cl_2 - K_2Cl_2.$$

III книжное сечение —

$$(30\%\ Li_2WO_4 + 70\%\ Li_2SO_4) - (30\%\ K_2WO_4 + 70\%\ K_2SO_4) - Li_2Cl_2 - K_2Cl_2.$$

Прямоугольник * I книжного сечениия (рис. 3) ограничен одной двойной системой $Li_2Cl_2 - K_2Cl_2$ с эвтектикой при 348° и 42% K_2Cl_2 и тремя

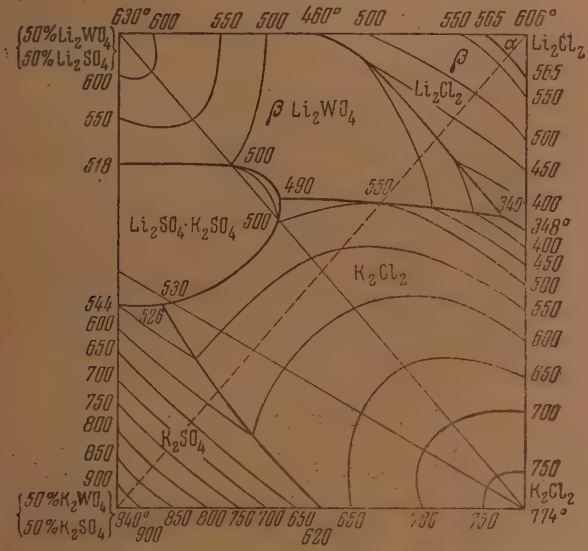


Рис. 3. I книжное сечение

сечениями, из которых одно через взаимную систему $(50\%\ Li_2WO_4 + 50\%\ Li_2SO_4) - (50\%\ K_2WO_4 + 50\%\ K_2SO_4)$ характеризуется наличием конгруэнтно плавящегося комплексного соединения $Li_2SO_4 \cdot K_2SO_4$, и два сечения через тройные системы (основания) призмы, именно $(50\%\ Li_2WO_4 + 50\%\ Li_2SO_4) - Li_2Cl_2$ с моновариантной точкой при 460° и 52,5% $(50\%\ Li_2WO_4 + 50\%\ Li_2SO_4)$ и $(50\%\ K_2WO_4 + 50\%\ K_2SO_4) - K_2Cl_2$ с моновариантной точкой при 620° и 50% K_2Cl_2.

Поверхность кристаллизации сечения разбивается на пять полей, из которых одно является полем двойного соединения $Li_2SO_4 \cdot K_2SO_4$, остальные — полями компонентов.

Поле соединения $Li_2SO_4 \cdot K_2SO_4$, плоское по форме, характеризуется почти полным отсутствием изотерм; являясь соединением, плавящимся без разложения, оно сохраняет свою устойчивость внутри сечения и оттесняет достаточно глубоко поля компонентов. В поле хлорида калия изотермы выпуклые. Поле сульфата калия имеет крутой склон и близко

* В составе призмы четверной взаимной системы квадрат тройной взаимной системы, естественно, будет изображаться в виде прямоугольника.

расположенные изотермы. В поле хлорида лития различаем участки α и β гомеоморфных форм. Что касается поля вольфрамата лития, то оно имеет удлиненную вытянутую форму с выпуклыми изотермами. В сечении преобладает реакция комплексообразования.

Таким образом, I книжное сечение устанавливает, что комплекс $Li_2SO_4 \cdot K_2SO_4$, является конгруэнтно плавящимся, сохраняет свою устойчивость и внутри системы, занимая площадь 10,68%. Характерным является плоская форма поля комплекса и почти полное отсутствие изотерм.

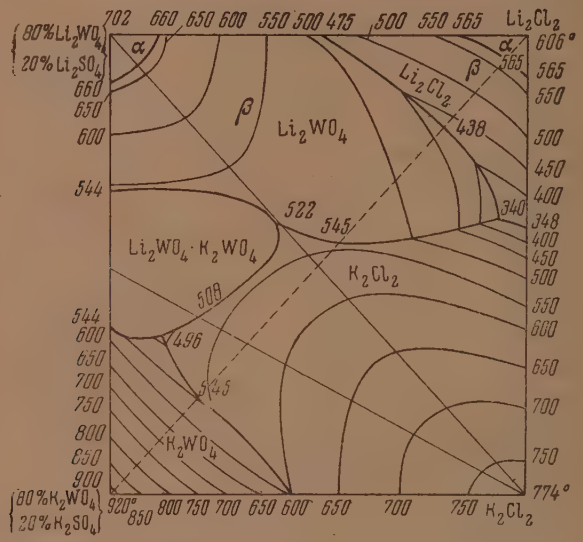


Рис. 4. II книжное сечение

Прямоугольник II книжного сечения ограничивают (рис. 4):

1) Двойная система $Li_2Cl_2 - K_2Cl_2$ с эвтектикой при 346° и 42% K_2Cl_2.

2) Сечение через взаимную систему (80% Li_2WO_4 + 20% Li_2SO_4) — — (80% K_2WO_4 + 20% K_2SO_4), характеризующееся наличием соединения $Li_2WO_4 \cdot K_2WO_4$.

3) Сечение через верхнее основание призмы (80% Li_2WO_4+20% Li_2SO_4) Li_2Cl_2 с моновариантной точкой при 475° и 46,5% (80% Li_2WO_4 + + 20% Li_2SO_4).

4) Сечение через нижнее основание призмы — (80% K_2WO_4 + 20% K_2SO_4) — K_2Cl_2 с моновариантной точкой при 600° и 45% K_2Cl_2.

На поверхности кристаллизации имеется пять полей (объемов), из которых четыре отвечают исходным солям, а пятое — соединению $Li_2WO_4 \cdot$ $\cdot K_2WO_4$. Поле соединения имеет плоскую форму, характеризующуюся отсутствием изотерм. Являясь конгруэнтно плавящимся, оно сохраняет устойчивость, распространяясь достаточно глубоко внутри системы. Поле вольфрамата лития имеет удлиненную форму с выпуклыми изотермами внутри и наличием α- и β-участков. Изотермы поля хлорида калия характеризуются выпуклостью, несколько сглаживающейся при понижении температур.

В поле хлорида лития отмечены α- и β- участки гомеоморфных превращений. Поле вольфрамата калия отличается крутым склоном с частым расположением изотерм. В системе преобладает реакция комплексообразования.

Итак, в результате исследования II книжного сечения установлено наличие внутри сечения поля комплекса $Li_2WO_4 \cdot K_2WO_4$, занимающего

площадь 9,9%, имеющего плоскую форму, характеризующуюся отсутствием изотерм. Кроме поля комплекса D_1 в системе отмечено наличие полей Li_2Cl_2 (α и β), K_2Cl_2, K_2WO_4, Li_2WO_4 (α и β). Прямоугольник III книжного сечения составляют следующие сечения (рис. 5):

1) (30% Li_2WO_4 + 70% Li_2SO_4) — (30% K_2WO_4 + 70% K_2SO_4), характеризующееся наличием конгруэнтного соединения $Li_2SO_4 \cdot K_2SO_4$.

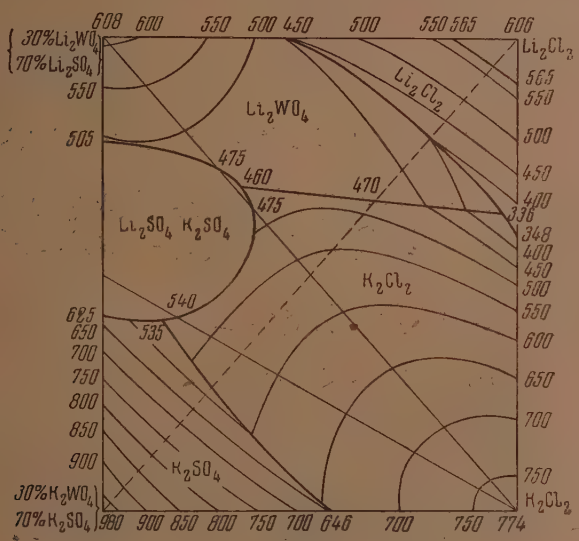


Рис. 5. III книжное сечение

2) (30% Li_2WO_4+70% Li_2SO_4) — Li_2Cl_2 с точкой пересечения ветвей при 450° и 56,5%(30% Li_2WO_4+ 70%Li_2SO_4)·3) (30% K_2WO_4+70%K_2SO_4) — K_2Cl_2 точка пересечения ветвей отмечена при 646° и 46,5% (30% K_2WO_4 + 70% K_2SO_4).

3) Двойная система Li_2Cl_2 — K_2Cl_2 имеет эвтектику при 348° и 42% K_2Cl_2.

Поверхность кристаллизации состоит из пяти полей, именно: β Li_2WO_4, соединения $Li_2SO_4 . K_2SO_4$, K_2Cl_2, K_2SO_4, Li_2Cl_2. Из них одно — поле комплексного соединения $Li_2SO_4 . K_2SO_4$, остальные — поля исходных солей. Характер изотерм остается тем же, что и в предыдущих книжных сечениях. Реакция системы направлена в сторону комплексообразования. Следовательно, III книжное сечение подтверждает, что комплекс $Li_2SO_4 . K_2SO_4$, являясь конгруэнтно плавящимся, сохраняет устойчивость и занимает большой объем в общем объеме призмы. Форма поля плоская.

В табл. 2 приводятся данные исследования двойных сторон трех книжных сечений, на которых установлены комплексные соединения.

Анализируя данные, можно заключить: тремя книжными сечениями подтверждено наличие в призме восьми объемов кристаллизации: двух комплексов и шести компонентов (рис. 6). Комплексное соединение $Li_2SO_4 \cdot K_2SO_4$ подтверждено и внутри призмы книжными сечениями I и III.

Реакция комплексообразования во всех трех сечениях преобладает над реакцией обмена. Таким образом, являясь конгруэнтно плавящимся, соединение $Li_2SO_4 . K_2SO_4$ сохраняет свою устойчивость и внутри призмы состава. Оно занимает достаточно большой объем в призме, глубоко распространяясь в ней и как бы несколько «утесняя» объем другого комплексного соединения $Li_2WO_4 . K_2WO_4$, расположенного на противоположной стороне.

Таблица 2

Двойная система ($50\%Li_2WO_4+50\%Li_2SO_4$)—($50\%K_2WO_4+50\%K_2SO_4$)		Двойная ($80\%Li_2WO_4+20\%Li_2SO_4$)—($80\%K_2WO_4+20\%K_2SO_4$)		Двойная ($30\%Li_2WO_4+70\%Li_2SO_4$)—($30\%K_2WO_4+70\%K_2SO_4$)	
%($50\%K_2WO_4+50\%K_2SO_4$)	$t°$	%($80\%K_2WO_4+80\%K_2SO_4$)	$t°$	%($30\%K_2WO_4+70\%K_2SO_4$)	$t°$
0	630	0	702	0	608
5	610	5	678	2	600
10	590	10	660	5	580
15	565	20	606	10	552
20	544	30	550	15	530
25	525	32,5	546	20	512
27,5	518	35	546	22,5	512
30	524	37,5	552	25	526
35	530	40	556	30	566
40	535	42,5	558	35	595
45	538	45	560	40	610
50	542	50	565	45	620
55	544	55	562	50	625
57,5	544	57,5	558	55	630
60	578	62,5	544	57,5	627
65	636	65	584	60	635
70	680	70	645	70	722
80	772	80	735	80	816
90	860	90	836	90	900
100	940	100	920	100	980

Это второе комплексное соединение $Li_2WO_4 . K_2WO_4$ подтверждено книжным сечением II. Реакция комплексообразования в этом сечении

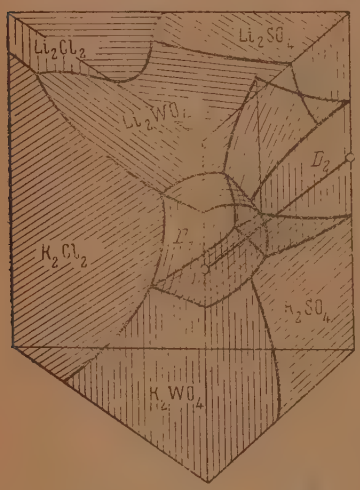


Рис. 6. Внутренние объемы призмы состава Li, K ‖ Cl, SO_4, WO_4

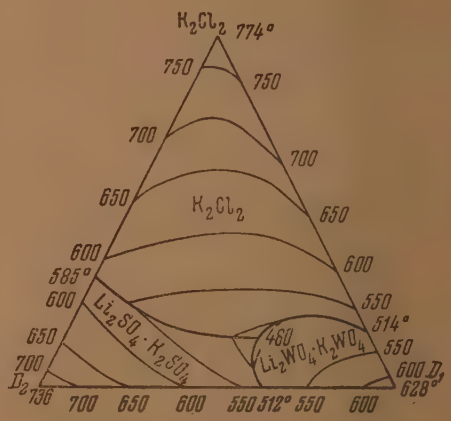


Рис. 7. Внутреннее треугольное сечение

преобладает над реакцией обмена в значительно меньшей степени, чем в предыдущих книжных сечениях. Это подтверждается и гораздо меньшим объемом, занимаемым вольфраматным комплексным соединением $Li_2WO_4 \cdot K_2WO_4$ по сравнению с объемом сульфатного комплекса $Li_2SO_4 . K_2SO_4$.

Кроме того, образование указанных комплексных соединений и их устойчивость внутри призмы состава подтверждено также одним из наиболее интересных внутренних треугольных сечений: (50% Li_2WO_4 + + 50% K_2WO_4) — (50% Li_2SO_4 + 50% K_2SO_4)—K_2Cl_2 (рис. 7). Оно исходит из поперечного сечения боковой взаимной системы Li, K ‖ SO_4, WO_4. В четверной взаимной системе Li, K ‖ Cl, SO_4, WO_4 это сечение представляет простую тройную эвтектическую систему с эвтектикой при 480° и составе: 13% K_2Cl_2, 55% D_1 и 32% D_2 и является стабильным адиагональным сечением призмы состава данной системы. Это сечение пересекает внутри призмы только три объема кристаллизации, именно: K_2Cl_2, D_1 и D_2.

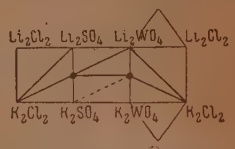


Рис. 8. Схема развертки [граней призмы состава]

В тройной взаимной системе Li, K ‖ SO_4, WO_4 — боковой грани призмы мы имеем поясную адиагональную систему, общий характер которой в основном и определяет характер нашей четверной взаимной системы, на что указывает простой эвтектический характер рассмотренного поясного тройного сечения.

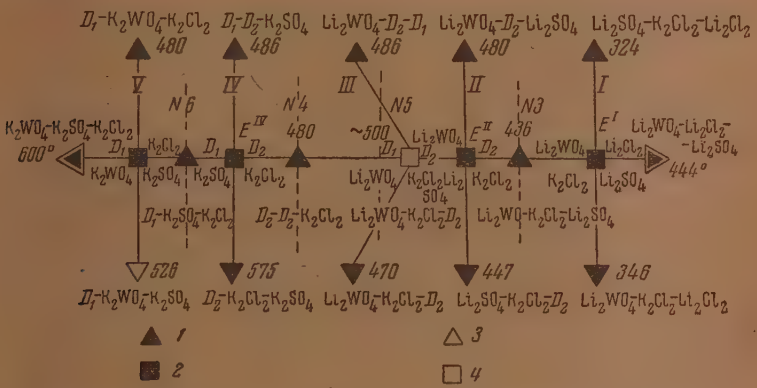


Рис. 9. Схема древа кристаллизации системы Li, K ‖ Cl, SO_4, WO_4; *1* — тройные эвтектические точки, *2* — четверные эвтектические точки, *3* — тройная переходная точка, *4* — четверная переходная точка

На рис. 8 приводится схема развертки граней исследованной призмы системы Li, K ‖ Cl, SO_4, WO_4. Наряду с увеличением числа объемов кристаллизации при наличии комплексообразования в четверной взаимной системе растет и число стабильных тетраэдров, на которое триангулирует

Таблица 3

Тетраэдр	Точка	Характер	Состав, мол. %					Равновесные фазы
I	E^{I}	Четверная эвтектич.	64	36	78	18	4	Li_2WO_4, Li_2Cl_2, K_2Cl_2, Li_2SO_4
II	E^{II}	»	80	20	20	64	16	Li_2WO_4, D_2, Li_2SO_4, K_2Cl_2
III	P	Четверная переходн.	73	27	18	43	39	Li_2WO_4, D_2, D_1, K_2Cl_2
IV	E^{IV}	Четверная эвтектич.	42	58	10	32	58	D_1, D_2, K_2SO_4, K_2Cl_2
V	E^{V}	»	27	73	16	12	62	D_1, K_2Cl_2, K_2WO_4, K_2SO_4

призма состава. Это также подтверждается изученной нами и приведенной в качестве примера системе $Li, K \| Cl, SO_4, WO_4$. Рядом внутренних сечений, указанных ранее на рис. 2, установлено, что четырьмя секущими плоскостями система делится на пять тетраэдров, имеющих каждый по одной четверной эвтектической точке, и один из тетраэдров — переходную четверную точку. Составы их проведены в табл. 3.

Сказанное наглядно подтверждается составленным на основании данного исследования древом кристаллизации изученной четверной взаимной системы $Li, K \| Cl, SO_4, WO_4$, представленном на рис. 9.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрен вопрос комплексообразования в четверной взаимной системе $Li, K \| Cl, SO_4, WO_4$.

2. Установлено образование двух комплексных соединений $Li_2WO_4 \cdot K_2WO_4$ и $Li_2SO_4 \cdot K_2SO_4$ в тройной взаимной системе $Li, K \| SO_4, WO_4$ — боковой грани призмы состава четверной системы $Li, K \| Cl; SO_4, WO_4$.

3. Тремя книжными сечениями:

$$I - (50\% \, Li_2WO_4 + 50\% \, Li_2SO_4) - (50\% \, K_2WO_4 + 50\% \, K_2SO_4) - Li_2Cl_2 - K_2Cl_2;$$

$$II - (80\% \, Li_2WO_4 + 20\% \, Li_2SO_4) - (80\% \, K_2WO_4 + 20\% \, K_2SO_4) - Li_2Cl_2 - K_2Cl_2;$$

$$III - (30\% \, Li_2WO_4 + 70\% \, Li_2SO_4) - (30\% \, K_2WO_4 + 70\% \, K_2SO_4) - Li_2Cl_2 - K_2Cl_2;$$

и одним внутренним треугольным сечением $(50\% \, Li_2WO_4 + 50\% \, K_2WO_4) - (50\% \, Li_2SO_4 + 50\% \, K_2SO_4) - K_2Cl_2$ — подтверждена устойчивость комплексных соединений $Li_2WO \cdot K_2WO_4$ и $Li_2SO_4 \cdot K_2SO_4$ внутри призмы состава и установлены границы их объемов кристаллизации.

4. Установлено полное внутреннее строение изученной призмы — состава системы $Li, K \| Cl, SO_4, WO_4$, имеющей восемь объемов кристаллизации: двух комплексов и шести компонентов.

5. Выявлен характер системы $Li, K \| Cl, SO_4, WO_4$ и дана схема развертки граней призмы состава.

6. Построена и приведена схема древа кристаллизации четверной взаимной системы $Li, K \| Cl, SO_4, WO_4$, рассекаемой четырьмя секущими плоскостями на пять стабильных тетраэдров.

Краснодарский
Сельско-хозяйственный институт

Поступила
6. II. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. П. Лужная, Труды Гос. ин-та прикл. химии, 23, 34, 1935.
2. Н. С. Домбровская, Изв. СФХА, 20, 124, 1950.
3. А. Г. Бергман, Изв. СФХА, 19, 113, 1949.
4. E. Jänecke, Zs. anorg Chem., 53, 319, 1907; Zs. phys. Chem., 82, 1, 1913
5. А. Г. Бергман, А. И. Кислова, В. И. Посыпайко, ДАН, 88, 5, 815, 1953

О ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ ВЯЗКОСТИ РАСПЛАВЛЕННЫХ СТЕКОЛ

В. Т. Славянский и Е. Н. Крестникова

Вязкость расплавленных стеклообразных силикатных веществ изучалась очень многими исследователями*. Однако при сравнении публикуемых разными авторами значений вязкости одних и тех же стекол обращают на себя внимание большие расхождения между результатами этих авторов. Причиной этого являются, с одной стороны, трудности эксперимента и недоработанность методов измерения, а с другой,— чрезмерное разнообразие объектов исследования, затрудняющее сравнение данных.

Несмотря на большой интерес к этому свойству стеклообразного состояния, до сих пор не опубликовано ни одной работы, посвященной детальному анализу источников и величин ошибок при измерениях вязкости стекол. Эта задача приобретает особенно большой интерес в связи с предложением различных методов вычисления вязкости стекол по заданному составу [2—7].

Утверждения некоторых авторов о высокой точности вычислений не могут быть проверены до тех пор, пока нет объективной оценки точности экспериментальных данных.

Настоящая работа преследует цель выяснения источников ошибок при измерении вязкости, их анализ и учет, а также экспериментальное определение величины ошибок при измерениях одних и тех же стекол в различных лабораториях. Основой для экспериментального определения величин ошибок в настоящей работе послужила методика вискозиметрии расплавленных стекол [8], разработанная в применении к автоматическому вискозиметру ГОИ, и экспериментальные данные, полученные по этой методике в нескольких лабораториях.

ИСТОЧНИКИ ОШИБОК

Ошибки измерения вязкости стекол при высоких температурах можно разделить на три группы: а) ошибки, связанные с прибором для измерения вязкости и вспомогательной аппаратурой к нему; б) ошибки, происходящие из-за недостаточно точного определения температуры исследуемого стекла; в) ошибки, возникающие вследствие нестабильности состояния стекла за время, необходимое для измерения вязкости.

Ниже излагаются источники и величины ошибок.

Прибор для измерения вязкости

Автоматический вискозиметр ГОИ построен на принципе измерения угла закручивания, образуемого при отставании вращения платинового шарика, погруженного в расплавленное стекло от вращения вертикальной оси, на которой он висит на упругой проволоке. Скорость вращения вер-

* В докладе М. П. Воларовича на совещании по вязкости жидкостей [1] дается сводка работ по измерению вязкости расплавленных стекол. В этой сводке указываются 62 работы. Не меньшее число работ выполнено после этого совещания.

тикальной оси вискозиметра ГОИ постоянна и равна 5 об/мин. Угол закручивания прямо пропорционален величине вязкости по уравнению

$$\eta = k\varphi, \tag{1}$$

где η — вязкость в пуазах; k — константа, зависящая от упругих свойств и диаметра подвесной проволоки и от размеров платинового шарика и сосуда со стеклом; φ — угол закручивания.

Константа прибора k чаще всего находится путем специальной градуировки по жидкостям, вязкость которых определяется абсолютным методом, обычно по скорости падения стальных шариков в них.

Тщательный учет ошибок измерения переменных величин, входящих в формулу Стокса с поправкой Ладенбурга, по которой ведется вычисление вязкости жидкостей, в отличие от показанной нами [8] величины относительной ошибки, равной 1,62 %, дает 3,8 %.

Переменные величины в формуле

$$\eta = \frac{2r^2(d-d_1)g\tau}{gl\left(1+\frac{2,4r}{R}\right)\left(1+\frac{3,3r}{L}\right)} \tag{2}$$

измеряются с точностью приведенной в табл. 1.

Таблица 1

Переменная величина	Относительная ошибка определения в %	Сумма ошибок в формуле (2)
r — диаметр стальных шариков	0,5	2,0
d — плотность стальных шариков	0,1	0,1
d_1 — плотность градуировочных растворов	0,1	0,1
τ — время падения шариков	0,3	0,3
l — измеряемый путь падения шариков	0,1	0,1
R — радиус цилиндра с градуировочной жидкостью	1,0	1,0
L — Высота столба жидкости	0,2	0,2
Сумма относительных ошибок равна		3,8%

Ошибка градуировки была проверена экспериментально, путем многочисленных определений вязкости двух растворов пихтового бальзама в трансформаторном масле при разных температурах.

Эти растворы применялись нами в связи с тем, что пихтовый бальзам не кристаллизуется, в то время как в растворах канифоли медленно происходит кристаллизация последней. Кристаллизация растворов делает их нестабильными во времени и часто приводит к неопределенным результатам при измерении вязкости этих растворов. Растворы перед измерением термостатировались не менее 8 час. с точностью до 0,05° С при помощи водяного ультратермостата. Для измерения вязкости определялась скорость падения шариков диаметром от 0,25 до 0,45 см в каждом растворе. В табл. 2 приведены полученные результаты.

Таким образом, как вычисленная ошибка (3,8 %), так и найденная экспериментально средняя квадратичная (4,2 %) удовлетворительно согласуются между собой.

Таблица 2

Состав раствора в вес. %		t °C	Диаметр шарика в см	Число измерен. скорости падения шариков	Вязкость в пуазах	$\Delta = \frac{\eta_{изм.} - \eta_{ср.}}{\eta_{ср.}} 100\%$
кедров, бальзам	трансф. масло					
70	30	30,0	0,448	10	124	+ 2,5
			0,399	5	128	+ 5,8
			0,302	7	110	— 9,1
70	30	25,0	0,448	5	259	+ 8,4
			0,302	5	220	— 7,9
			0,249	6	239	± 0,0
70	30	23,0	0,448	4	436	+ 1,9
			0,299	8	415	— 3,0
			0,249	10	434	+ 1,4
80	20	26,0	0,448	15	2700	± 0,0
			0,302	14	2800	+ 3,7
			0,249	18	2600	— 3,7
80	20	22,5	0,448	6	6000	— 0,5
			0,399	11	6100	+ 1,2
			0,302	14	6000	— 0,5
80	20	21,5	0,448	15	8270	+ 1,0
			0,302	7	8100	— 1,0

Средняя квадратичная ошибка равна 4,2%.

Следующая ошибка зависит от точности отсчета угла закручивания φ. При измерении вязкости при помощи автоматического вискозиметра угол закручивания выражается в единицах длины (сантиметрах) окружности, описанной вокруг вращающейся подвесной проволоки при радиусе 40 см. Ошибка отсчета φ не превышает 0,2 мм и при измерениях по предложенной методике, не рекомендующей измерять закручивание менее 4 см, составляет не более 0,5%.

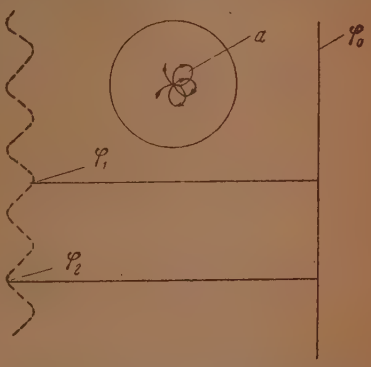


Рис. 1. Регистрация угла закручивания при периодической децентрировке шарика в сосуде с высоковязкой жидкостью. a — проекция на дно сосуда пути шарика при вращении; φ_0 — исходное положение луча, регистрирующего угол закручивания без вращения шарика; φ_1 — регистрация угла закручивания при вращении шарика в центре сосуда; φ_2 — регистрация угла закручивания при вращении шарика, смещенного по отношению к центру сосуда

Другие источники ошибок прибора, как, например, нецентричность вращения шарика и остаточная деформация подвесной проволоки, могут быть устранены. Нецентричность вращения шарика в тигле со стеклом устраняется тщательной правкой подвесной проволоки и стержня, на котором укреплен шарик. Практически очень трудно добиться абсолютной центричности вращения, особенно при измерении больших значений вязкости; фотозапись угла закручивания дает волнистую линию с правильным периодическим расположением волн. Минимальный угол закручивания будет получаться в тот момент, когда шарик будет находиться в центре тигля. Этот угол и следует считать наиболее правильным, так как увеличение его обусловлено возрастающим влиянием стенок тигля, к которым приближается шарик вследствие децентрировки.

Эти наблюдения удалось осуществить благодаря непрерывной фоторегистрации величины угла закручивания при измерении вязкости автоматическим вискозиметром ГОИ. На рис. 1 показана фотограмма с записью угла закручивания при периодическом децентрировании шарика в сосуде с вязкой жидкостью. Рядом с волнистой линией записи угла закручивания показана увеличенная проекция пути центра шарика на дно сосуда во время вращения.

Остаточная деформация при скручивании обычно наблюдается лишь у толстых подвесных проволок (диаметром 0,7 мм и более), при измерениях больших значений вязкости (порядка 10^4 пуаз). Она происходит при длительном вращении подвесной системы, когда величина угла закручивания соответствует 80—100 см окружности. Чтобы сделать остаточную деформацию минимальной, не следует допускать длительное вращение подвесной системы. Для полного исключения остаточной деформации нужно определять исходное положение подвесной системы после регистрации угла закручивания, когда прибор находится в состоянии покоя. Этим приемом обычно и пользуются на практике при измерении высоких значений вязкости стекол автоматическим вискозиметром ГОИ.

В работе В. Т. Славянского и Н. Г. Гуткиной [9] была найдена ошибка измерений вязкости, возникающая из-за термического расширения платинового шарика и платинового тигля, в котором находится исследуемое стекло. Эта ошибка учитывается по уравнению:

$$\Delta\varphi = \varphi_{\text{набл.}} \cdot 0{,}0031\, t\,\%, \tag{3}$$

где φ — угол закручивания подвесной проволоки торзионного вискозиметра, t — температура в °С.

При увеличении температуры, вследствие термического расширения шарика, угол закручивания получается больше по сравнению с углом закручивания, который получился бы, если термического расширения шарика не происходило. Поэтому величина поправки, вычисленная по уравнению (3), должна вычитаться из наблюденных значений угла закручивания.

Погрешность измерения вязкости из-за неточности измерения температуры

Величина ошибки в измерении вязкости из-за неточности измерения температуры зависит от температурного коэффициента вязкости. Последний является величиной переменной, увеличивающейся с повышением значения вязкости данного стекла при понижении температуры. Температурные коэффициенты вязкости для некоторых оптических стекол были найдены путем графического дифференцирования. На графике, где на оси ординат отложены температурные коэффициенты вязкости $d\eta/dt$, а на оси абсцисс—значения вязкости, результаты графического дифференцирования для ряда оптических силикатных стекол укладываются на прямые (рис. 2). Из рисунка видно, что производная вязкости по температуре прямо пропорциональна вязкости. Отношение производной к вязкости есть величина постоянная, характерная для каждого стекла:

$$\frac{1}{\eta}\frac{d\eta}{dt} = \text{const} = \delta. \tag{4}$$

Таким образом, достаточно знать значение δ, чтобы, умножив его на величину вязкости при заданной температуре, получить величину изменения вязкости при изменении температуры на 1°С; 100 δ представляет изменение вязкости в процентах при изменении температуры в 1°С.

Чтобы упростить нахождение δ, была найдена связь между «длиною» стекол l и величиною δ. «Длиною» стекла было принято считать разность

температур, необходимую для измерения вязкости стекла от 100 до 10^4 пуаз. На рис. 3 нанесены значения δ в зависимости от «длины» стекла. Для полученной кривой было найдено уравнение

$$\delta^{0,92} = \frac{9,997}{l}. \qquad (5)$$

После логарифмирования уравнение принимает вид:

$$\lg \delta = 1,082 - 1,087 \lg l.$$

В табл. 3 приводятся значения δ, вычисленные по этому уравнению и найденные из экспериментальных данных.

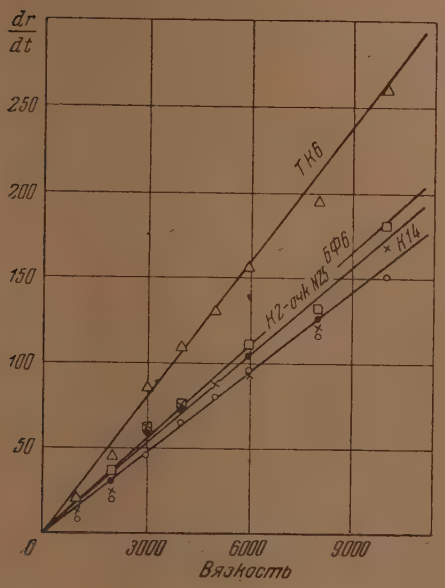


Рис. 2. Соотношение между температурным коэффициентом и величиной вязкости для некоторых оптических стекол

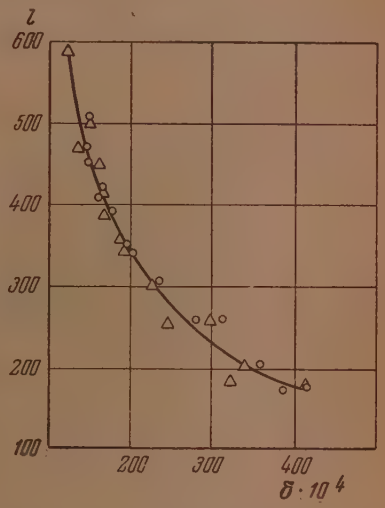


Рис. 3. Зависимость δ от длины l для разных стекол. Треугольниками обозначены экспериментальные, кружочками — вычисленные значения δ

Таблица 3

Марка стекла	l	$\delta \cdot 100$		$\Delta\delta$, %
		вычисл.	экспер.	
КФ-7	571	1,25	1,24	+ 0,8
ЛФ-5	499	1,53	1,56	— 1,9
Ф-2	439	1,64	1,63	+ 0,6
К-14	448	1,62	1,58	+ 2,5
Ф-3	433	1,69	1,68	+ 0,6
К-2	410	1,76	1,80	— 2,2
Очк. № 25	407	1,76	1,80	— 2,2
БФ-6	388	1,86	1,77	+ 5,1
К-8	360	1,98	1,95	+ 1,5
БК-10	350	2,02	1,96	+ 3,0
ТФ-7	303	2,45	2,40	+ 0,4
БФ-13	256	3,17	3,07	+ 3,3
ТК-6	254	2,94	2,58	+14,0
ТК-10	204	3,68	3,52	+ 4,5
ТК-15	178	3,98	4,23	— 5,9

Сопоставляя разброс точек на рис. 2 и 3, можно считать согласование вычисленных и экспериментальных величин удовлетворительным.

Значения δ для КФ 7 и ТК 15 являются близкими к крайним для оптических стекол. Они показывают, что ошибка в измерении вязкости при ошибке измерения температуры в 1°С составляет 1,25% для стекла КФ-7 и 4,23% для ТК-15. Ошибки для всех остальных стекол имеют промежуточное значение.

Приведенные величины возможных погрешностей из-за неточности измерения температуры показывают, что при измерении вязкости расплавленных стекол должно быть обращено самое пристальное внимание на измерение температуры, и должны быть соблюдены все условия, позволяющие получить наиболее надежное значение температуры при использовании той или иной аппаратуры.

Использование специально проградуированных платино-платинородиевых термопар и переносных потенциометров, выпускаемых отечественной промышленностью, при учете всех поправок и тщательности измерения, позволяет измерять температуру исследуемых стекол с точностью до 0,5%.

Процессы в стекле, происходящие во время измерения вязкости при высоких температурах

Два процесса, ведущие к изменению состава исследуемого стекла при высоких температурах, могут обуславливать ошибки в измерениях вязкости стекол — испарение легколетучих компонентов и кристаллизация стекол. При температурах выше 1400°С происходит заметное испарение некоторых компонентов, входящих в состав стекла. Таковыми обычно являются борный ангидрид, окислы щелочных металлов, соединения фтора. Так как все эти компоненты обычно понижают вязкость стекол, то длительное выдерживание стекол при температурах выше 1400°С ведет к повышению вязкости стекол. Для устранения или возможно большего уменьшения влияния испарения на получаемые при измерениях результаты рекомендуется специальный режим опыта, предусматривающий минимальное время выдерживания стекла при высоких температурах. Этот режим детально описан в специальной статье [8], а в настоящей работе следует только отметить, что, придерживаясь указанного режима, удается почти полностью устранить влияние испарения стекла, по крайней мере настолько, что оно перестает сказываться на результатах измерений обычными методами.

В некоторых специальных стеклах при длительном выдерживании их при температурах ниже 1000°С происходит кристаллизация. При этом состав стекла меняется, и расплав становится неоднородным. В таком случае результаты измерения становятся неопределенными.

Еще одним источником ошибок при измерениях вязкости может служить неравномерность распределения температуры в тигле с исследуемым стеклом и ее изменение во время измерения. Чтобы избежать ошибок, вызываемых этими обстоятельствами, во всех случаях измерения вязкости силикатных расплавов при высоких температурах следует использовать автоматическое регулирование температуры печи и располагать тигель со стеклом в полости печи с наименьшим температурным градиентом. Обычно термостатирование печи с колебаниями температуры в ± 5°С дает хорошие результаты. Благодаря тепловому запасу платины тигля, шарика и стекломассы температура стекла практически остается неизменной. Не слишком малые размеры жарового цилиндра печи (диаметр 80, высота 200 мм) позволяют установить тигель со стеклом в таком месте, где температурный градиент не превышает 1°С, практически не будет оказывать влияния на вязкость стекла.

СУММА ВОЗМОЖНЫХ ОШИБОК ИЗМЕРЕНИЯ

В табл. 4 дается сводка величин неустранимых ошибок эксперимента при измерении вязкости.

Таблица 4

Источники ошибок	Величина ошибки в %	Примечание
Автоматический вискозиметр ГОИ		
а) градуировка	4,2	
б) отсчет угла закручивания	0,5	
Ошибки из-за неточности измерения температуры	6,2—21,0	Величина ошибки из-за неточности измерения температуры зависит от длины стекла. Здесь она дана для ошибки измерения температуры в 5 °С

Сумма ошибок равна 10,9—25,9

Как показано в табл. 4, наибольшие ошибки при измерениях вязкости вызываются неточностью измерения температуры. Уточнение методов измерения высоких температур представляется весьма актуальным для получения более точных данных при измерениях вязкости. Так как ошибка при градуировке вискозиметра является при данной градуировке постоянной, то при повторных измерениях одним прибором она не проявляется. Экспериментальная проверка величины приведенных в табл. 4 ошибок приводится ниже.

ОЦЕНКА ОШИБОК ПО ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ И СОВПАДЕНИЮ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ В РАЗНЫХ ЛАБОРАТОРИЯХ

Для оценки точности измерения необходимо сравнить значения вязкости при разных температурах для одного и того же стекла, полученные в разных лабораториях*. Отклонения температур измеренных значений вязкости стекла от температур усредненных значений вязкости принимаются за случайные погрешности α. Для их нахождения использовались графики с функциональной шкалой, на которой температурная зависимость вязкости каждого стекла выражается в виде прямой [8]. Были сопоставлены величины погрешностей измерений вязкости стекол одних и тех же марок, выполненные в разных лабораториях.

Подобным же образом были определены величины погрешностей при измерениях в каждой из лабораторий отдельно. По полученным результатам были вычерчены кривые распределения ошибок (рис. 4). Характер кривых показывает, что в измерениях имеют место именно случайные ошибки, имеющие примерно равное количество положительных и отрицательных отклонений от истинных значений измеренных величин.

Из величин случайных погрешностей были вычислены средние квадратичные погрешности, характерные для измерений в каждой из лабораторий и для совпадения измерения одинаковых стекол в разных лабораториях. Величины средних квадратичных ошибок приведены в табл. 5.

* Приведенные ниже результаты получены на основании экспериментальных данных, полученных Е. Н. Крестниковой, Н. Г. Гуткиной, Г. А. Розовой, Л. В. Исаевой, М. И. Новиковой, М. В. Палкиной, З. П. Дорофеевой и А. Н. Жуковой, в разных лабораториях.

Таблица 5

Измеритель	Число измерений	Средняя квадратичная погрешность в °С	Ошибка измерения вязкости в % при крайних значениях δ	
			δ = 1,2	δ = 4,0
А	88	± 4,05	± 4,9	± 16,2
Б	81	± 3,13	± 3,7	± 12,4
В	75	± 5,12	± 6,1	± 20,5
Г	57	± 4,02	± 4,8	± 16,1
Разные измерители, одинаковые стекла	83	± 5,23	± 6,3	± 20,9

Так как экспериментальные данные были получены при измерениях вязкости приборами, имеющими одинаковые градуировочные данные, то в

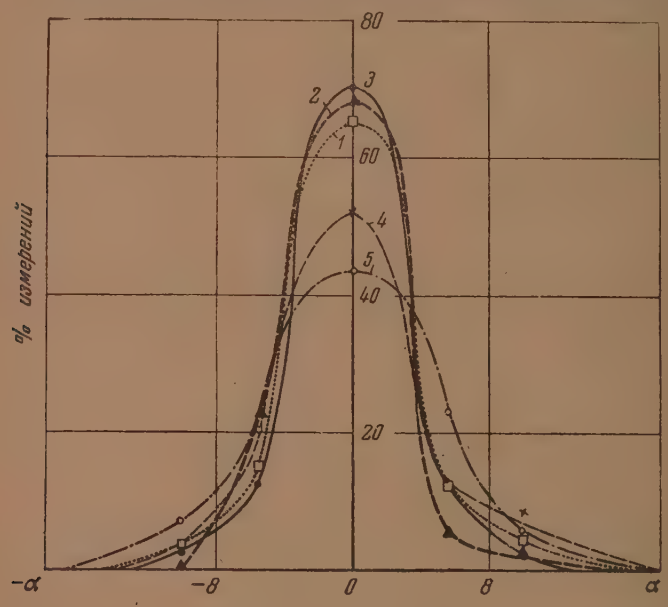


Рис. 4. Кривые распределения погрешностей при измерениях вязкости расплавленных стекол. *1* — измеритель А; *2* — измеритель Г; *3* — измеритель Б; *4* — измеритель В; *5* — совпадение измерений в разных лабораториях

табл. 5 ошибка градуировки не проявлялась. С учетом ошибки, вызываемой неточностью градуировки прибора, равной 4,2%, погрешность измерения вязкости стекол при крайних значениях δ должна быть от 10,5 до 25,1%, что почти полностью совпадает с вычисленными пределами погрешности от 10,9 до 25,9%.

На рис. 5 показаны размеры точек и площадь для температурной зависимости вязкости на графике с функциональной шкалой при «законных» величинах ошибок измерения для стекол со значениями «длины», близкими к крайним. Показанные на рисунке размеры площадей «законных» ошибок несколько уменьшаются при измерениях в одной какой-либо лаборатории. Эти площади не возрастают лишь при самом тщательном соблюдении всех условий эксперимента, необходимых для получения высококачественных данных по вязкости расплавленных стекол.

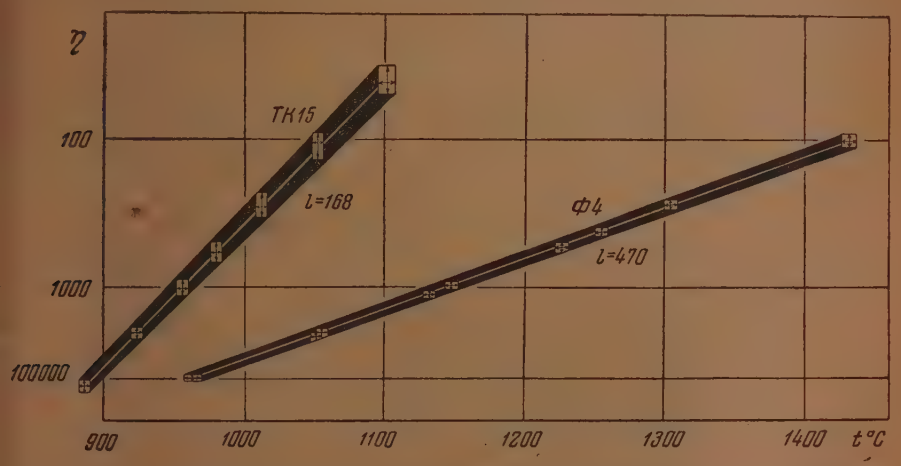


Рис. 5. Поля «законных» ошибок при измерениях вязкости стекол автоматическим вискозиметром ГОИ

Тщательное рассмотрение всех важнейших источников ошибок при измерениях вязкости расплавленных стекол и экспериментальное определение ошибок показывают, что точность измерения вязкости стекол пока еще очень невелика. Для повышения точности измерения вязкости расплавленных стекол необходимо уточнение методов измерения температуры и методов градуировки вискозиметров. Измерение температур до 1500°С необходимо вести, по крайней мере, с точностью до 1°С. Задача уточнения градуировки вискозиметров по жидкостям с известной вязкостью сталкивается с целым рядом трудностей и поэтому весьма вероятно, что лучшие результаты дало бы вычисление константы k прибора [см. уравнение (1)], исходя из данных по измерению упругих свойств подвесных проволок и геометрических размеров платинового тела вращения и тигля для стекла.

Результаты настоящей работы показывают, что необходимо с большой осторожностью подходить к оценке точности вычисления вязкости стекол по заданному составу стекла по методам, предлагаемым разными авторами [2—7].

Совпадение результатов вычисления и экспериментальных определений вязкости стекол вряд ли может расходиться менее чем на 10%.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрены основные источники ошибок при измерениях вязкости расплавленных силикатных стекол от 900—до 1500°С.

2. Показано, что в работах по определению вязкости стекол средняя величина отклонения измеренных температур от истинных температур составляет ±5,2°С. Это дает ошибку измерения вязкости стекол от 6 до 21%, без

учета ошибки градуировки вискозиметров, вносящей дополнительную ошибку около 4%.

3. Высказаны предположения относительно путей дальнейшего уточнения измерения вязкости расплавленных стекол.

Поступила
15.II.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. М. П. Воларович, Совещание по вязкости жидкостей и коллоидных растворов, т. 1, стр. 241, Изд-во АН СССР, 1941.
2. L. O. Knapp, Ker. Rundsch. u. Kunst. Keramik, **40**, 425, 1932.
3. H. Hellhoff u. M. Thomas. Zs. f. techn. Phys., No **6**, 260, 1926.
4. P. Bremond, Soc. Franç. de Céram., No **11**, 4, 1951.
5. H. Lehman, K. Endell u. Helbrügge, Sprechsaal, No **35**, **36**, 307, 321, 1940.
6. М. В. Охотин, Стекл. и керам. пром-сть, № **3**, 16, 1947.
7. F. Hodgdon a. J. Stuart, Journ. Appl. Phys. **21**, 1160, 1950.
8. В. Т. Славянский, Журн. физ. химии, **26**, 1721, 1952.
9. В. Т. Славянский и Н. Г. Гуткина, Журн. физ. химии, **28**, 851, 1954.

О РОЛИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В МОЛЕКУЛЕ ДЕЙТЕРОЭТАНА C_2D_6

П. Г. Маслов

Оценка роли взаимных влияний структурных групп в молекулах на те или иные их свойства представляет самостоятельный интерес как с теоретической, так и с практической точки зрения.

Как уже отмечалось ранее [1], в этом отношении представляется полезным метод разложения термодинамических свойств по параметрам молекулы τ ($\tau = k_{ij}^*$ [2] и a_{ij} [3], т. е. по различным структурным группам молекулы и их взаимным влияниям. Применяя только-что отмеченную методику [4], ниже произведено разложение колебательных термодинамических функций дейтероэтана C_2D_6 по его параметрам τ. Необходимые для этого интерпретированные колебательные спектры основных частот молекулы заимствованы из работы [5].

Итоги разложений колебательных теплоемкости $C_{рк}^0$, нулевой энергии $U_{0к}^0$, теплосодержания $H_к^0$, энтропии $S_к^0$ и свободной энергии — $Z_к^0$ молекулы C_2D_6 при температуре в 298,16° K приведены в табл. 1—6.

Анализируя полученные результаты, можно сказать, что, как и в молекуле этана [6], роль взаимных влияний различных структурных групп, образующих молекулу дейтероэтана C_2D_6 очень велика. Различные типы взаимодействий (куда, разумеется, включаются и взаимодействия углов между связями самих с собою, т. е. взаимодействия непосредственно несвязанных валентной связью атомов) в общей сложности обуславливают 35% полной колебательной энергии $U_к^0$, 82% колебательной теплоемкости $C_{рк}^0$, 84% колебательной энтальпии $H_к^0$, 84% колебательной энтропии $S_к^0$, 84% колебательной свободной энергии — $Z_к^0$ (изобарно-изотермический потенциал). Так же как и в этане [6], в дейтероэтане C_2D_6 наличие взаимодействий связи C — C со связями C — D, углами типа $D^i - \hat{C} - D^j$ и $C - \hat{C} - D^i$, связей $C - D^i$ с углами $D^i - C - D^j$ и $C - C - D^i$ ведет к уменьшению величин отмеченных выше термодинамических функций; при этом в C_2D_6 роль этих типов взаимных влияний, т. е. A^*, a^*, H^*, несколько больше, чем в этане. Далее, при переходе $C_2H_6 \rightarrow C_2D_6$ и при 298,16° K теплосодержание $H_к^0$ увеличивается почти в 2,5 раза, т. е. с 163 до 405 кал/моль, колебательная теплоемкость увеличивается с 2,722 до 5,393 кал/моль град., т. е. почти в 2 раза, энтропия $S_к^0$ увеличивается с 0,923 до 1,733 кал/моль град. или почти в два раза, свободная энергия при колебаниях — $Z_к^0$ со 109 до 114 кал/моль. По сравнению с этаном [6] роль валентных частот колебаний связей $C - D^i$ в дейтероэтане C_2D_6 в образовании теплосодержания $H_к^0$ несколько больше, но все же ничтожно мала и составляет величину порядка 0,2%. 60% колебательной энтальпии (теплосодержания) $H_к^0$ молекулы C_2D_6 обусловлено колебаниями связи C — C и лишь $\sim$40% порождены деформационными колебаниями углов $D^i - \hat{C} - D^j$, $C - C - D^i$.

В этане и дейтероэтане C_2D_6 роль взаимных влияний на соответствующие колебательные термодинамические функции практически одинакова. Сравнивая данные табл. 1—6 с соответствующими таблицами для этана [6], видим, что при переходе $C_2H_6 \rightarrow C_2D_6$ увеличение долей термодинамических

Разложения нулевой энергии $U^0_{0к}$ колебаний дейтероэтана

τ \ ν_i	Нулевая энергия колебаний $U^0_{0кi}$				
	852	2115	1158	2087	1072
k^*_C	578,888	71,307	131,754	—	—
k^*_q	6,631	1565,069	6,630	1551,951	0,800
k^*_α	469,284	104,003	763,643	41,413	1072,407
k^*_β	447,363	99,158	728,061	39,369	1022,435
h^*_{CC}	0,600	—3,244	0,286	—	—
h^*	—0,071	—16,476	—0,071	—16,334	0
a^*	16,119	—116,521	—20,492	—73,108	—8,488
A^*	—307,506	—50,815	187,114	—	—
l^*_α	—377,885	—83,768	614,999	—33,253	—863,659
l^*_β	—377,885	—83,768	—614,999	—33,253	—863,659
$l^*_{\alpha\beta}$	166,822	36,982	271,496	14,676	381,272
$\overline{m}_\alpha$	9,231	2,044	15,033	—0,814	—21,106
$\overline{m}_\alpha$	—94,328	—20,906	—153,518	8,302	215,593
$\overline{n}_{\alpha\beta}$	73,922	16,391	120,308	—6,502	—168,994
$\overline{a}_{11}$	849,183	17,019	107,818	1513,797	776,476
$\overline{a}_{22}$	38,440	1474,499	21,278	7,844	2,972
$\overline{a}_{33}$	531,474	19,163	482,545	—	—
$\overline{a}_{12}$	—85,311	74,166	—22,691	—29,194	—12,847
$\overline{a}_{13}$	—760,8	—20,449	258,320	—	—
$\overline{a}_{23}$	38,197	—44,942	—27,094	—	—
$\sum\limits_{k^*_{ij}} U^0_{0кi\,(k^*_{ij})}$	611,183	1519,456	820,246	1492,447	766,601
$\sum\limits_{a_{ij}} U^0_{0кi\,(a_{ij})}$	611,184	1519,456	820,246	1492,448	766,601
$U^0_{0кi}$	1222,367	3038,912	1640,492	2984,895	1533,202

Таблица 1

C_2D_6 по параметрам τ ($\tau = k^*_{ij}$, a_{ij}) при 298,16°К

на каждую частоту ν_i в кал/моль

2225	1055	920	2236	1102	601	$U^0_{0кт}$
—	—	—	—	—	—	781,949
1603,538	9,131	6,488	1628,831	4,430	0,300	9636,517
2,701	535,892	21,892	3,372	563,740	7,960	4718,516
0,429	56,188	305,007	11,018	3,773	264,179	4017,574
—	—	—	—	—	—	2,358
8,431	0,043	0,029	8,574	0	0	1,202
—26,780	—26,737	—13,518	—61,061	—13,190	—3,058	—491,178
—	—	—	—	—	—	—171,207
1,010	215,536	8,417	1,358	226,997	3,201	—1060,526
0,186	23,736	212,435	4,658	1,586	111,562	—1265,238
0,286	—31,567	18,663	1,329	8,145	—8,345	848,270
0,057	10,532	0,414	0,071	—11,046	—0,157	3,846
0,086	—11,846	—106,060	2,329	0,800	55,702	—163,179
—	—	—	—	—	—	135,125
1609,283	38,081	38,797	1618,212	18,477	4,044	9918,141
0,957	754,884	42,341	1,143	791,122	36,740	4799,407
0,100	51,673	647,295	1,386	2,001	457,123	3352,338
—13,390	—59,803	15,233	—14,947	—42,184	—4,244	—312,877
—7,145	—25,593	—92,614	—6,945	—1,415	—6,302	—802,957
—0,043	+20,192	1,715	1,458	17,234	—56,017	—64,761
1589,762	780,234	652,767	1600,337	785,235	431,344	16889,291
1589,763	780,234	652,767	1600,337	785,235	431,344	16889,291
3179,525	1560,468	1305,534	3200,674	1570,470	862,688	33778,582

Разложение колебательной энтальпии H°_{ki} дейтероэтана C_2D_6 по

τ \ ν_i	Колебательная энтальпия H°_{ki}				
	A_g			A_u	
	857,4	2126,3	1148	2088,8	1072,5
k°_{C}	19,297	0,005	0,991	—	—
k°_{q}	0,221	0,116	0,050	0,131	0,009
k°_{α}	15,641	0,008	5,741	0,004	12,232
k°_{β}	14,912	0,007	5,474	0,008	11,662
h°_{CC}	0,020	0	0,002	—	—
h°	— 0,002	—0,001	0	—0,001	0
a°	0,537	—0,009	—0,154	—0,006	—0,096
A°	—10,250	—0,004	1,407	—	—
l°_{α}	—12,596	—0,006	—4,624	—0,003	—9,851
l°_{β}	—12,596	—0,006	—4,624	—0,003	—9,851
$l^{\circ}_{\alpha\beta}$	5,361	0,003	—2,041	0,001	4,349
$\bar{m}_{\alpha}$	0,306	0	0,113	0	—0,241
$\bar{m}_{\beta}$	— 3,144	—0,002	—1,154	0,001	+2,459
$\bar{n}_{\alpha\beta}$	2,464	0,001	0,904	—0,001	—1,928
$\bar{a}_{11}$	28,307	0,001	0,811	0,128	8,857
$\bar{a}_{22}$	1,281	0,109	0,160	0,001	0,034
$\bar{a}_{33}$	17,716	0,001	3,628	—	—
$\bar{a}_{12}$	— 2,844	0,006	—0,170	—0,002	—0,146
$\bar{a}_{13}$	—25,360	—0,002	1,942	—	—
$\bar{a}_{23}$	1,273	—0,003	—0,204	—	—
$\sum_{k^{\circ}_{ij}} H^{\circ}_{ki}(k^{\circ}_{ij})$	20,373	0,112	6,167	0,126	8,744
$\sum_{a_{ij}} H^{\circ}_{ki}(a_{ij})$	20,373	0,112	6,167	0,127	8,745
H°_{ki}	40,746	0,224	12,334	0,253	17,489

Таблица 2

параметром $\tau (\tau = k^{*}_{ij} \cdot a_{ij})$ при $T = 298^{\circ}$ K в кал/моль

Разложение колебательной теплоемкости C°_{pki}

ν_i / τ	Колебательная теплоемкость C°_{pki}				
	A_g			A_u	
	857,4	2126,3	1148	2088,8	1072,5
k^*_C	0,272	0	0,018	—	—
k^*_q	0,003	0,004	0,001	0,004	0
k^*_α	0,220	0	0,107	0	0,214
k^*_β	0,210	0	0,102	0	0,204
h^*_{CC}	0	0	0	—	—
h^*	0	0	0	0	0
a^*	+0,008	0	—0,003	0	—0,002
A^*	—0,144	0	0,026	—	—
l^*_α	—0,177	0	—0,086	0	—0,172
l^*_β	0,177	0	—0,086	0	—0,172
$l^*_{\alpha\beta}$	0,078	0	0,038	0	0,076
$\bar{m}_\alpha$	0,004	0	0,002	0	0,004
$\bar{m}_\beta$	—0,044	0	—0,021	0	0,043
$\bar{n}_{\alpha\beta}$	0,035	0	0,017	0	0,034
$\bar{a}_{11}$	0,398	0,000	0,015	0,004	0,155
$\bar{a}_{22}$	0,118	0,004	0,003	0	0,001
$\bar{a}_{33}$	0,249	0	0,067	—	—
$\bar{a}_{12}$	—0,040	0	—0,003	0	—0,003
$\bar{a}_{13}$	—0,357	0	0,036	—	—
$\bar{a}_{23}$	0,018	0	—0,004	—	—
$\sum_{k^*_{ij}} C^{\circ}_{pki\,(k^*_{ij})}$	0,288	0,004	0,115	0,004	0,153
$\sum_{a_{ij}} C^{\circ}_{pki\,(a_{ij})}$	0,286	0,004	0,114	0,004	0,153
C°_{pki}	0,574	0,008	0,229	0,008	0,306

Таблица 3

дейтероэтана C_2D_6 по параметрам τ при 298,16° К

на каждую из частот ν_i в кал/моль град.

E_g			E_u			$C^\circ_{рит}$
2225	1092	920	2236	1097	603,5	
—	—	—	—	—	—	0,290
0,002	0,002	0,002	0,002	0,001	0	0,030
0	0,118	0,008	0	0,100	0,010	1,013
0	0,013	0,180	0	0,001	0,318	1,540
—	—	—	—	—	—	0
0	0	0	0	0	0	0
0	—0,006	—0,005	0	—0,002	—0,004	—0,031
—	—	—	—	—	—	—0,118
0	0,048	0,004	0	0,040	0,004	—0,243
0	0,005	0,076	0	0	0,134	—0,005
0	—0,007	0,007	0	0,001	—0,010	0,174
0	—0,002	0	0	0,002	0	0,002
0	—0,003	—0,038	0	0	0,067	0,030
—	—	—	—	—	—	0,018
0,002	0,008	0,014	0,002	0,003	0,005	0,640
0	0,168	0,016	0	0,139	0,044	0,760
0	0,011	0,233	0	0	0,550	1,904
0	—0,013	0,005	0	—0,007	—0,005	—0,086
0	—0,006	—0,033	0	0	—0,008	—0,415
0	0,004	—0,001	0	0,003	—0,067	—0,108
0,002	0,171	0,234	0,002	0,139	—0,519	2,698
0,002	0,172	0,234	0,002	0,138	0,519	2,695
0,004	0,343	0,468	0,004	0,277	1,038	5,393

Разложение свободной энергии — $Z^{\circ}_{\text{к}}$ колебаний

ν_i	Свободные энергии — $Z^{\circ}_{i\text{к}}$				
	A_g			A_u	
	857,4	2126,3	1148	2088,8	1072,5
k^*_C	4,693	0,008	0,172	—	—
k^*_q	0,054	0,182	0,009	0	0,002
k^*_α	3,804	0,012	0,997	0	2,474
k^*_β	3,627	0,012	0,951	0	2,359
h^*_{CC}	0,005	0	0	—	—
h^*	—0,001	—0,002	0	0	0
a^*	0,131	—0,014	—0,027	0	—0,020
A^*	—2,493	—0,006	0,244	—	—
l^*_α	—3,064	—0,010	—0,803	0	—1,993
l^*_β	—3,064	—0,010	—0,803	0	—1,993
$l^*_{\alpha\beta}$	1,353	0,004	0,354	0	0,880
$\bar{m}_\alpha$	0,075	0	0,020	0	0,049
$\bar{m}_\beta$	—0,765	—0,002	—0,200	0	+0,497
$n_{\alpha\beta}$	0,599	0,002	+0,157	0	—0,390
$\bar{a}_{11}$	6,885	0,002	0,141	0	1,792
$\bar{a}_{22}$	0,312	0,171	0,028	0	0,007
$\bar{a}_{33}$	4,309	0,002	0,630	—	—
$\bar{a}_{12}$	—0,692	0,009	—0,030	0	—0,030
$\bar{a}_{13}$	—6,168	—0,002	0,337	—	—
$\bar{a}_{23}$	+0,310	—0,005	—0,035	—	—
$-\sum\limits_{k^*_{ij}} Z^{\circ}_{\text{к}i\,(k^*_{ij})}$	4,954	0,176	1,071	0	1,768
$-\sum\limits_{a_{ij}} Z^{\circ}_{\text{к}i\,(a_{ij})}$	4,956	0,177	1,071	0	1,769
$-Z^{\circ}_{\text{к}i}$	9,910	0,353	2,142	0	3,537

Таблица 4

дейтероэтана C_2D_6 по параметрам τ при 298,16° К

каждого из колебаний ν_i в кал/моль

E_g			E_u			$-Z^{\circ}_{\text{кт}}$
2225	1092	911	2236	1097	603,5	
—	—	—	—	—	—	4,873
0,321	0,022	−0,035	0,292	0,009	0,012	1,629
0	1,279	0,111	0,001	1,108	0,311	12,907
0	0,134	2,682	0,002	0,007	10,327	33,286
—	—	—	—	—	—	0,005
0,002	0	0	0,002	0	0	0,005
−0,005	−0,064	−0,072	−0,011	−0,026	−0,120	−0,526
—	—	—	—	—	—	−2,255
0	0,515	0,045	0	0,446	0,125	−3,608
0	0,057	1,133	0,001	0,003	4,362	5,242
0	−0,075	0,100	0	0,016	−0,326	2,021
0	0,029	0,002	0	−0,022	−0,006	0,044
0	−0,028	−0,566	0	0,002	2,178	2,702
—	—	—	—	—	—	0,368
0,322	0,091	0,207	0,290	0,036	0,158	11,000
0	1,804	0,226	0	1,567	1,436	10,584
0	0,123	3,478	0	0,004	17,870	47,891
−0,003	−0,141	0,081	−0,003	−0,083	−0,166	−1,373
−0,001	−0,061	−0,494	−0,001	−0,003	−0,246	−7,445
0	0,048	−0,009	0	0,034	−2,190	−3,964
0,318	1,865	3,480	0,287	1,549	16,863	56,693
0,318	1,864	3,482	0,286	1,549	16,864	56,693
0,636	3,729	6,962	0,573	3,098	33,727	113,386

Разложение колебательной энтропии $S_{к}^{\circ}$

ν_i / τ	Энтропия $S_{кi}^{\circ}$ каждого				
	A_g			A_u	
	857,4	2126,3	1148	2088,8	1072,5
k_C^*	0,080	0	0,004	—	—
k_q^*	0,001	0	0	0	0
k_α^*	0,065	0	0,023	0	0,049
k_β^*	0,062	0	0,022	0	0,047
h_{CC}^*	0	0	0	—	—
h^*	0	0	0	0	0
a^*	0,002	0	—0,001	0	0
A^*	—0,043	0	+0,006	—	—
l_α^*	—0,052	0	—0,018	0	—0,040
l_β^*	—0,052	0	—0,018	0	—0,040
$l_{\alpha\beta}^*$	0,022	0	0,008	0	0,018
$\bar{m}_\alpha$	0,001	0	0	0	—0,001
$\bar{m}_\beta$	—0,013	0	—0,004	0	0,010
$n_{\alpha\beta}$	0,010	0	0,004	0	—0,008
$\bar{a}_{11}$	0,118	0	0,003	0	0,036
$\bar{a}_{22}$	0,005	0	0,001	0	0
$\bar{a}$	0,074	0	0,014	—	—
$\bar{a}_{12}$	—0,011	0	—0,001	0	—0,001
$\bar{a}_{13}$	—0,106	0	+0,008	—	—
$\bar{a}_{23}$	0,005	0	0	—	—
$\sum_{h_{ij}^*} S^{\circ}_{кi}(h_{ij}^*)$	0,085	0	0,026	0	0,035
$\sum_{aij} {}^{\circ}_{кi}(a_{ij})$	0,085	0	0,025	0	0,035
$S_{кi}^{\circ}$	0,170	0	0,051	0	0,070

Таблица 5

дейтероэтана C_2D_6 по параметрам τ при 298,16 ° K

из колебаний ν_i в кал/моль град.

E_g			E_u			σ
2225	1092	911	2236	1097	603,5	кт
—	—	—	—	—	—	0,084
0,001	0	0,001	0,001	0	0	0,007
0	0,027	0,002	0	0,022	0,004	0,247
0	0,003	0,049	0	0	0,138	0,511
—	—	—	—	—	—	0
0	0	0	0	0	0	0
0	—0,001	—0,001	0	0	—0,002	—0,007
—	—	—	—	—	—	—0,037
0	0,011	0,001	0	0,009	0,002	—0,064
0	0,001	0,020	0	0	0,058	0,048
0	—0,002	0,002	0	0	—0,004	0,040
0	0	0	0	0	0	0
0	—0,001	—0,010	0	0	0,029	+0,029
—	—	—	—	—	—	0,006
0,001	0,002	0,004	0,001	0,001	0,002	0,179
0	0,037	0,004	0	0,032	0,019	0,190
0	0,003	0,064	0	0	0,238	0,698
0	—0,003	0,001	0	—0,002	—0,002	—0,025
0	—0,001	—0,009	0	0	—0,003	—0,124
0	0,001	0	0	0,001	—0,029	—0,049
0,001	0,038	0,064	0,001	0,031	0,225	0,864
0,001	0,039	0,064	0,001	0,032	0,225	0,869
0,002	0,077	0,128	0,002	0,063	0,450	1,733

Таблица 6

Роль кинематических (a_{ij}) и динамических (k^*_{ij}) взаимодействий в образовании термодинамических функций дейтероэтана C_2D_6 при 298,16° К

	Тип взаимодействия	Вид термодинамических функций						
		τ	$U^\circ_{0\text{кт}}$	$H^\circ_{\text{кт}}$	$U^\circ_{\text{кт}}$	$C^\circ_{p\text{кт}}$	$-Z^\circ_{\text{кт}}$	$S^\circ_{\text{кт}}$
Кинематика (a_{ij})	C—C с C—C	k^*_C	974,020	29,119	1003,139	0,413	7,028	0,121
	C—H с C—H	k^*_q	10478,338	14,911	10493,249	0,252	4,511	0,064
	H—Ĉ—H с H—Ĉ—H	k^*_α	3610,912	49,558	3660,470	0,832	10,276	0,201
	C—Ĉ—H с C—Ĉ—H	k^*_β	2675,694	143,528	2819,222	1,686	43,588	0,627
	C—C с C—H	H^*	— 33,765	— 3,008	— 36,773	—0,043	—0,713	—0,012
	C—H^i с C—H^k	h^*	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	C—H^i с H^i—C—H^k	a^*	—623,444	— 8,924	—632,368	—0,123	— 2,002	—0,034
	C—C с H^i—Ĉ—H^k	A^*	—522,929	—23,420	—546,349	—0,321	—5,833	—0,098
Динамика (k^*_{ij})	C—C с C—C	k^*_C	781,949	20,293	802,242	0,290	4,873	0,084
	C—H с C—H	k^*_q	9636,517	1,499	9638,016	0,030	1,629	0,007
	H—Ĉ—H с H—C—H	k^*_α	3917,665	66,560	3984,225	1,001	16,292	0,277
	C—C—H с C—C—H	k^*_β	3216,723	124,786	3341,509	1,528	36,670	0,541
	C—C с C—H	H^*	— 2,358	0,022	— 2,336	0,000	0,005	0,000
	C—H^i с C—H^k	h^*	1,202	— 0,002	1,200	0,000	0,005	0,000
	C—H^i с H^i—C—H	a^*	—491,178	— 2,014	493,192	—0,031	—0,526	—0,007
	C—C с H^i—C—C	A^*	—171,207	— 8,847	—180,054	—0,118	—2,255	—0,037

Примечание. $U^0_{0\text{кт}}$, $H^0_{\text{кт}}$, $U^0_{\text{кт}}$, $-Z^0_{\text{кт}}$ дано в кал/моль; $C^0_{p\text{кт}}$, $S^0_{\text{кт}}$ в кал/моль град.

функций обязано не только кинематике ($a_{i,j}$) — увеличению массы ядер с m_H до m_D, но и в существенной мере динамике колебаний (k_{ij}). Следовательно, можно полагать, что при переходе $C_2H_6 \rightarrow C_2D_6$ уменьшение величин частот колебаний происходит не только за счет увеличения масс атомов (атомы водорода H заменяются более тяжелыми атомами дейтерия D), но, быть может, вследствие возможного искажения поля связывающих электронов. В пользу этого свидетельствует прежде всего то, что в этане C_2H_6 и дейтероэтане C_2D_6 (табл. 1—6) динамика колебаний (k_{ij}) играет несколько различную роль в образовании термодинамических свойств. Далее, как и в случае этана [6], энергии связей C — C и $C - D^i$ в дейтероэтане C_2D_6, обычно приводимые в литературе, содержат в себе большие доли энергии взаимодействия; из таблиц можно усмотреть, что истинные колебательные энергии связей C — C и $C - D^i$ при 298,16° K равны 1756 и 3378 кал/моль, соответственно, в полном согласии с теорией Дебая [3]. Значит, нулевая и полная колебательная энергии связей $C - D^i$ — $U^0_{0к\,(CD)}$, $U^0_{к\,(CD)}$ — существенно меньше энергий связей $C - H^i$ в этане. Аналогично, значительно меньше по величине и те доли энергий $U^0_к$ и $U^0_{0к}$, которые обусловлены углами $C - \hat{C} - D^i$ и $D^i - \hat{C} - D^j$, т. е. взаимодействием непосредственно не связанных валентными связями атомов D^i, а также различными взаимными влияниями структурных групп внутри C_2D_6.

Итак, на примере дейтероэтана C_2D_6 еще раз можно убедиться, что в молекуле электроны не могут быть локализованы вдоль валентных штрихов, что величина того или иного свойства дейтероэтана C_2D_6 не может распределяться по якобы не взаимодействующим или мало взаимодействующим валентным связям. Взаимные влияния структурных групп в молекулах играют важную и в ряде случаев определяющую роль в образовании термодинамических свойств. Между тем часто, пользуясь принципом аддитивности свойств по связям, распределяют то или иное свойство по валентным связям, причем совершенно не подчеркивается важность взаимных влияний в образовании свойства. Таким образом, создалось неправильное мнение о малости взаимных влияний структурных групп в молекуле, о локализованности, независимости валентных связей. Именно это обстоятельство в существенной мере содействовало забвению, принижению важности теории химического строения А. М. Бутлерова [7]. Вот почему принцип аддитивности свойств по валентным связям находится в противоречии с теорией А. М. Бутлерова.

В заключение отметим, что табл. 1—6 представляют собой количественные оценки роли взаимодействий в образовании термодинамических свойств дейтероэтана при его колебаниях.

ВЫВОДЫ

1. Произведено разложение колебательных термодинамических функций дейтероэтана C_2D_6 по его параметрам $\tau = k^*_{ij}$, a_{ij} ($i = 1, 2, \ldots, n$; $j = 1, 2, \ldots, n$), и тем дана количественная оценка роли, которую играют различные структурные группы и их взаимные влияния на величины указанных термодинамических функций, т. е. теплоемкости $C^0_{рк}$ энергии $U^0_{0к}$, теплосодержания $H^0_к$, энтропии $S^0_к$ свободной энергии — $Z^0_к$ при 298,16° K.

2. Показано, что, как и в случае этана [6], различные виды взаимодействий в общей сложности обуславливают 35% полной колебательной энергии $U^0_к$, 82% полной колебательной теплоемкости $C^0_{рк}$, 84% колебательной энтальпии $H^0_к$, 84% колебательной энтропии $S^0_к$ и свободной энергии — $Z^0_к$.

Как и в случае этана [6], энергии связей C — C и D^i — C в C_2D_6, обычно приводимые в литературе, содержат в себе большие доли энергии взаимодействий.

Поступила
23.IX.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Г. Маслов, ДАН, 84, 993, 1952.
2. П. Г. Маслов, ДАН, 67, 819, 1949.
3. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И Степанов, Колебания молекул, т. I, ГИТТЛ, 1949.
4. П. Г. Маслов, ЖЭТФ, 22, 276, 1952; 24, 127, 1953.
5. П. Г. Маслов, ЖЭТФ, 22, 705, 1952.
6. П. Г. Маслов, Журн. физ. химии, 28, № 5, 1954.
7. А. М. Бутлеров. Избранные работы по органической химии, Изд-во АН СССР, 1951, стр. 411—468.

ДИСКУССИЯ

К ВОПРОСУ О ТЕОРИИ ТЕПЛОЕМКОСТИ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ГЕТЕРОДИНАМИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Р. Л. Мюллер

В своем письме «о новых экспериментальных подтверждениях теории теплоемкости цепных и слоистых структур» В. В. Тарасов [1] отмечает наличие значительного числа фактов, подтверждающих его квантовую теорию. При этом В. В. Тарасов выдвигает в качестве одной из актуальных задач исследование строения стеклообразного вещества на основании хода кривых теплоемкости при средних температурах, подобно тому как это было сделано им в прежней работе [2]. В тесной связи с постановкой такой задачи мне представляется уместным сделать несколько замечаний.

Как известно, за последние четверть века были высказаны соображения в пользу существования в борокремнекислородных стеклах стойких химических связей между атомами, придающих стеклам сетчатый характер строения [3]. Была подчеркнута решающая роль в процессах стеклообразования именно пространственно многовалентных химических сил взаимодействия атомов и большое значение при этом ограниченного колебательного движения атомов сравнительно с движением ионов [4].

Крупным шагом в развитии теории термического движения атомов в сетчатых, слоистых и цепных структурах, как кристаллических так и стеклообразных, явились широко известные работы В. В. Тарасова[5]. Признавая большую ценность достигнутых В. В. Тарасовым результатов, нельзя вместе с тем не учитывать то обстоятельство, что эти результаты являются лишь известным приближением к сложным явлениям, в действительности происходящим в гетеродинамических системах. Перед квантовой теорией стоят задачи последующего уточнения теоретического уравнения теплоемкости сложных систем и дальнейшего его приближения к действительности.

Отмечая хорошее согласие между квантовыми расчетными и экспериментально наблюдаемыми значениями теплоемкости, следует всегда помнить исключительную гибкость экспоненциальных функций, обуславливающих сравнительную легкость сближения расчетных значений с опытными данными. От этого неприятного свойства не свободны и экспоненциальные многочленные функциональные выражения В. В. Тарасова.

В подобных случаях является весьма существенным строго критическое отношение к обоснованию принципиальных физических положений, которые кладутся в основу теоретического математического вывода, и последовательное совершенствование последнего. В этом отношении представляется актуальным поставить в настоящее время следующие вопросы:

а) В основу расчета числа собственных колебаний в m-мерном континууме в интервале частот $\nu \div \nu + d\nu$ у В. В. Тарасова [6] положена величина

$$ds_m = 3mN\nu_{\text{макс}}^{-m}\,\nu^{m-1}\,d\nu.$$

Здесь допускается, что характерное для ионов всесторонне равномерное колебание имеется также у валентно связанных атомов, без учета различия частот (и характеристических температур) для деформационных и валентных колебаний.

Вместо допускаемого равенства $\int\limits_0^{\nu_{\text{макс}}} ds_m = 3N$ следует учесть имеющиеся в действительности у валентно связанных атомов соотношения для деформационных колебаний (низкие температуры): $\int\limits_0^{\nu'_{\text{макс}}} ds'_m = 2N$ и для валентных колебаний $\int\limits_0^{\nu''_{\text{макс}}} ds''_m = N_1$, где $\nu'_{\text{макс}} \ll \nu''_{\text{макс}}$; N — число валентно связанных атомов. При переходе к высоким температурам следует учесть также возможность преобразования этих частот в новые частоты валентно-деформационных колебаний атомов.

Герни, видимо, считает [1] в плоскости слоев графита две степени свободы деформационных колебаний атомов углерода; при очень же низких температурах реализуется лишь одна степень такой свободы.

б) Существенным в выводе выражения для теплоемкости сложного континуума, включающего взаимодействующие цепи или слои, является получение В. В. Тарасовым [6] соотношения между числом степеней свобод $3N_1$ первичных колебаний (атомов внутри цепей или слоев) и числом степеней свобод $3N_2$ вторичных, внешних колебаний цепей (или слоев). Это соотношение получается путем допущения равенства числа низших собственных частот (в пределах $0 \div \nu_1$) в трехмерном континууме взаимодействующих цепей (или слоев) — числу частот в тех же пределах ($0 \div \nu_1$) в линейном (или слоистом) континууме при отсутствии взаимодействия цепей (или слоев):

$$3N_2 = \int_0^{\nu_1} ds_3 = \int_0^{\nu_1} ds_1. \qquad (2)$$

Это приводит к равенству:

$$3N_1 = 3N - 3N_2 = 3N - \int_0^{\nu_1} ds_1 = 3N\left(1 - \frac{\nu_1}{\nu_{\text{макс}}}\right).$$

Здесь молчаливо постулируется независимость числа собственных частот в данном интервале частот $0 \div \nu_1$ у линейного (или слоистого) континуума от наличия или отсутствия взаимодействия цепей (или слоев). В действительности возникновение связей между цепями (или слоями) сопровождается перераспределением числа частот и таким образом должно повлечь за собой изменение числа частот в данном интервале их низших значений $0 \div \nu_1$.

в) Существование при достаточно низких температурах у атомов «замороженных» высокочастотных валентных колебательных степеней свобод (жестких валентных связей), казалось бы, предопределяет отсутствие у атомов для соответствующих степеней свобод каких бы то ни было низкочастотных колебаний. При таких условиях является необоснованным применение В. В. Тарасовым в отношении этих валентных степеней свобод дебаевской функции с низкими частотами, кстати сказать, характерными для колебаний щелочных одновалентных ионов.

Не подлежит сомнению, что перед квантовой теорией теплоемкостей сложных стеклообразных гетеродинамических структур стоят еще трудные задачи по приближению физических принципов построения математического уравнения теплоемкости к реальным физико-химическим соотношениям, существующим в этих средах. Мне кажется, что лишь после решения этих задач станет возможным применение квантовых функций к ионно-атомновалентным стеклообразным системам.

Уместно отметить также, что температура застекловывания силикатных систем высока не вследствие больших энергий ионных связей ([2], стр. 745), а вследствие высоких значений квазиупругих коэффициентов валентных связей. Сама возможность стеклообразования обусловлена этим фактором.

Кемеровский горный институт

Поступила
15.II.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Тарасов, Журн. физ. химии, 27, 1430, 1953.
2. В. В. Тарасов и Я. С. Савицкая, Журн. физ. химии, 27, 744, 1953.
3. W. H. Zachariasen, Zs. Kristallogr., 78, 289, 1931; 88, 150, 1934; 5, 919, 1937.
4. Р. Л. Мюллер, Изв. АН СССР, сер. физич., 4, 607, 1940. Р. Л. Мюллер, Стеклообразное состояние и электрохимия стекла, Диссертация, Ленинград, 1940. (Библиотека Ленингр. отд. Всесоюзн. хим об-ва им. Д. И. Менделеева).
5. В. В. Тарасов, Журн. физ. химии, 27, 1435, 1953.
6. В. В. Тарасов, Журн. физ. химии, 24, 111, 1950.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ В ВОДЕ ГАЛОГЕНИДОВ, СУЛЬФИДОВ, ОКИСЛОВ И ГИДРАТОВ ОКИСЛОВ МЕТАЛЛОВ

Н. П. Жук

Значения термодинамических постоянных неорганических соединений весьма необходимы для термодинамических расчетов, связанных с решением ряда химических и металлургических вопросов. В справочной литературе [1—3] для многих неорганических веществ значения термодинамических постоянных пока отсутствуют Вместе с тем они сравнительно просто могут быть рассчитаны для труднорастворимых в воде электролитов из имеющихся в справочной литературе значений произведений растворимости.

Если вода насыщена труднорастворимым в ней электролитом K_mA_n, распадающимся на ионы по уравнению:

$$K_mA_n\ (\text{т}) = mK^{n+}\ (\text{водн}) + nA^{m-}\ (\text{водн}), \qquad (1)$$

то в равновесном состоянии изобарно-изотермический потенциал электролита в обеих фазах должен быть одинаков, т. е.

$$\begin{aligned}(\Delta Z^0_{298})_{K_mA_n\ (\text{т})} &= m\,(\Delta Z_{298})_{K^{n+}\ (\text{водн})} + n\,(\Delta Z_{298})_{A^{m-}\ (\text{водн})} = \\ &= m\,(\Delta Z^0_{K^{n+}} + RT\ln a_{K^{n+}}) + n(\Delta Z^0_{A^{m-}} + RT\ln a_{A^{m-}}) = \\ &= m\,\Delta Z^0_{K^{n+}} + n\,\Delta Z^0_{A^{m-}} + RT\ln(a^m_{K^{n+}}a^n_{A^{m-}}) = \\ &= m\,\Delta Z^0_{K^{n+}} + n\,\Delta Z^0_{A^{m-}} + 2{,}3\,RT\lg L_{K_mA_n},\end{aligned} \qquad (2)$$

где $(\Delta Z^0_{298})_{K_mA_n\ (\text{т})}$ — стандартный изобарно-изотермический потенциал труднорастворимого в воде электролита, $\Delta Z^0_{K^{n+}} = 23{,}062\,nV^0_{K^{n+}}$ и $\Delta Z^0_{A^{m-}} = 23{,}062 \times mV^0_{A^{m-}}$ — стандартные изобарно-изотермические потенциалы ионов, $V^0_{K^{n+}}$ и $V^0_{A^{m-}}$ — соответствующие стандартные электродные потенциалы, $L_{K_mA_n}$ — произведение растворимости.

Таким образом, значения стандартных изобарно-изотермических потенциалов труднорастворимых в воде электролитов могут быть рассчитаны по уравнению (2) из значений стандартных изобарно-изотермических потенциалов ионов, на которые электролиты распадаются, и значений произведений растворимости электролитов.

Если известны значения стандартных теплот образования труднорастворимых в воде электролитов, то, используя их и значения вычисленных ранее стандартных изобарно-изотермических потенциалов, а также стандартных энтропий элементов, входящих в состав электролитов, могут быть рассчитаны отсутствующие в справочной литературе значения стандартных энтропий этих труднорастворимых в воде электролитов по уравнению:

$$(S^0_{298})_{K_mA_n(\text{т})} = \frac{(\Delta H_{298})_{K_mA_n(\text{т})} - (\Delta Z^0_{298})_{K_mA_n(\text{т})}}{298{,}16} + m\,(S^0_{298})_K + n\,(S^0_{298})_A, \qquad (3)$$

где $(S^0_{298})_{K_mA_n(\text{т})}$ — стандартная энтропия электролита, $(\Delta H_{298})_{K_mA_n(\text{т})}$ — стандартная теплота образования электролита, $(S^0_{29})_K$ и $(S^0_{298})_A$ — стандартные энтропии элементов.

Результаты соответствующих расчетов для галогенидов металлов приведены в табл. 1. В расчетах были приняты следующие значения: $\Delta Z^0_{Br^-} = -24{,}574$ ккал / г-ион, $\Delta Z^0_{Cl^-} = -31{,}350$ ккал/г-ион; $\Delta Z^0_{F^-} = -66{,}08$ ккал / г-ион; $\Delta Z^0_{J^-} = -12{,}35$ ккал/г-ион;

Таблица 1

Стандартные изобарные потенциалы и энтропии труднорастворимых в воде галогенидов металлов

Вещество	t °C	$L_{K_mA_n}$ [4,5]	K_{n+} ккал/г-ион [3]	$(\Delta Z^\circ_{298})_{K_mA_n(т)}$ ккал/моль: рассчит. из L	$(\Delta Z^\circ_{298})_{K_mA_n(т)}$ ккал/моль: из справочн. [2,3]	$(\Delta H_{298})_{K_mA_n(т)}$ ккал/моль [2,3]	$(S^\circ_{298})_K$ кал/моль градус [3]	$(S^\circ_{298})_{K_mA_n(т)}$ кал/моль·град: рассчит. из L	$(S^\circ_{298})_{K_mA_n(т)}$ кал/моль·град: из справочн. [2,3]
AgBr	25	$6{,}3\cdot10^{-13}$	18,430	— 22,77	— 22,93	— 23,78	10,206	25,0	25,60
AgCl	25	$1{,}7\cdot10^{-10}$	18,430	— 26,24	— 26,224	— 30,362	10,206	23,0	22,97
AgJ	25	$8{,}5\cdot10^{-17}$	18,430	— 15,83	— 15,85	— 14,91	10,206	27,3	27,3
BaF_2	26	$1{,}73\cdot10^{-6}$	—134,0	—274,04	—274,5	—286,9	16,0	21,5	23,0
CaF_2	26	$3{,}95\cdot10^{-11}$	—132,18	—278,57	—277,7	—290,3	9,95	19,2	16,46
CuBr	25	$5{,}3\cdot10^{-9}$	12,0	— 23,86	— 23,81	— 25,1	7,96	22,0	21,9
CuCl	25	$1{,}8\cdot10^{-7}$	12,0	— 28,55	— 28,4	— 32,2	7,96	22,4	20
CuJ	25	$1{,}1\cdot10^{-12}$	12,0	— 16,66	— 16,62	— 16,2	7,96	23,5	23,1
$CuCl_2$	25	$2{,}9\cdot10^{-6}$	15,53	— 54,72	— 39,8	— 53,4	7,96	65,7	15,6
Hg_2Br_2	25	$4{,}6\cdot10^{-23}$	36,85	— 42,76	— 42,71	— 49,42	18,5	51,1	50,9
Hg_2Cl_2	25	$1{,}1\cdot10^{-18}$	36,85	— 50,31	— 50,35	— 63,32	18,5	46,7	46,8
Hg_2J_2	25	$3{,}7\cdot10^{-29}$	36,85	— 26,61	— 26,60	— 28,91	18,5	57,2	57,2
LiF	25	$5{,}2\cdot10^{-3}$	— 70,22	—139,41	—139,6	—146,3	6,70	7,9	8,57
MgF_2	27	$6{,}4\cdot10^{-9}$	—108,99	—252,40	—250,8	—263,5	7,77	19,1	13,68
$PbBr_2$	25	$6{,}3\cdot10^{-6}$	— 5,81	— 62,05	— 62,24	— 66,21	15,51	38,0	38,6
$PbCl_2$	25	$1{,}7\cdot10^{-5}$	— 5,81	— 75,01	— 75,04	— 85,85	15,51	32,4	32,6
PbF_2	27	$3{,}7\cdot10^{-8}$	— 5,81	—148,10	—148,1	—158,5	15,51	29,2	29
PbJ_2	25	$8{,}7\cdot10^{-9}$	— 5,81	— 41,50	— 41,53	— 41,85	15,51	42,2	42,3
SrF_2	27	$3{,}4\cdot10^{-9}$	—133,2	—277,0	—	—290,3	13,0	16,9	—
TlBr	25	$3{,}9\cdot10^{-6}$	— 7,755	— 39,66	— 39,7	— 41,2	15,4	28,4	28,6
TlCl	25	$1{,}9\cdot10^{-4}$	— 7,755	— 43,99	— 44,19	— 48,99	15,4	25,3	25,9
TlJ	25	$5{,}8\cdot10^{-8}$	— 7,755	— 29,97	— 29,7	— 29,7	15,4	29,6	29,4

$(S^0_{298})_{Br_2(ж)} = 36{,}4$ кал / моль·град; $(S^0_{298})_{Cl_2(г)} = 53{,}286$ кал / моль·град; $(S^0_{298})_{F_2(г)} = 48{,}6$ кал / моль·град; $(S^0_{298})_{J_2(т)} = 27{,}9$ кал / моль·град [3]. В табл. 1—4 приведены ссылки на литературные источники значений $L_{K_mA_n}$,

$$\Delta Z^0_{K^{n+}},\ (\Delta Z^0_{298})_{K_mA_n(т)},\ (\Delta H_{298})_{K_mA_n(т)},\ (S^0_{298})_K \text{ и } (S^0_{298})_{K_mA_n(т)}$$

Сопоставление значений $(\Delta Z^0_{298})_{K_mA_n(т)}$, рассчитанных по предложенному методу из опытных данных произведений растворимости, со справочными значениями $(\Delta Z^0_{298})_{K_mA_n(т)}$ для 21 галогенида металла указывает на их хорошее совпадение, за исключением $CuCl_2$. Между рассчитанными и справочными значениями $(S^0_{298})_{K_mA_n(т)}$ резкое расхождение наблюдается только у $CuCl_2$; заметное расхождение имеет место у CaF_2, CuCl и MgF_2 и хорошее совпадение у остальных 17 галогенидов. Это дает основание рекомендовать рассчитанные нами значения $(\Delta Z^0_{298})_{SrF_2(т)} = -277{,}0$ ккал / моль и $(S^0_{298})_{SrF_2(т)} = 16{,}9$ кал / моль·град в качестве достаточно надежных термодинамических постоянных.

Результаты аналогичных расчетов для сульфидов металлов приведены в табл. 2. В расчетах были приняты следующие значения: $\Delta Z^0_{S^{2-}} = 20{,}0$ ккал /г-ион; $(S^0_{298})_{S(т)} = 7{,}78$ кал / моль·град [3]. Для 7 из 11 сульфидов металлов наблюдается заметное расхождение между рассчитанными и справочными значениями $(\Delta Z^0_{298})_{K_mA_n(т)}$,

Таблица 2

Стандартные изобарные потенциалы и энтропии труднорастворимых в воде сульфидов металлов

Вещество	t °C	$L_{K_mA_n}$ [4,5]	$\Delta Z°_{K^{n+}}$ ккал/г-ион [3]	$(\Delta Z°_{298})_{K_mA_n(т)}$ ккал/моль: рассч. из L	$(\Delta Z°_{298})_{K_mA_n(т)}$ ккал/моль: из справочн. [2,3]	$(\Delta H_{298})_{K_mA_n(т)}$ ккал/моль [2,3]	$(S°_{298})_K$ кал/моль·градус [3]	$(S°_{298})_{K_mA_n(т)}$ кал/моль·град: рассчит. из L	$(S°_{298})_{K_mA_n(т)}$ кал/моль·град: из справочн. [2,3]
Ag_2S	25	$1,6\cdot10^{-49}$	18,430	— 9,67	— 9,62	— 7,60	10,206	35,1	34,8
CoS-α	25	$3,1\cdot10^{-23}$	— 12,3	— 22,99	—22,96	—22,77	6,8	14,7	15,0
CuS	25	$3,2\cdot10^{-38}$	15,53	— 15,58	—11,7	—11,6	7,96	29,1	15,9
Cu_2S	25	$2,6\cdot10^{-49}$	12,0	— 22,24	—20,6	—19,0	7,96	34,6	28,9
FeS	25	$1\cdot10^{-19}$	— 20,30	— 25,43	—23,32	—22,72	6,49	23,4	16,1
Hg_2S	18	$1,0\cdot10^{-47}$	36,85	— 7,23	—	—	18,5	—	—
HgS	26	$3\cdot10^{-54}$	39,38	— 13,59	—11,67	—13,90	18,5	25,2	18,6
MgS	25	$2,0\cdot10^{-15}$	—108,99	—109,03	—	—83,0	7,77	102,9	—
MnS	25	$1,1\cdot10^{-15}$	— 53,4	— 53,80	—49,9	—48,8	7,59	32,1	18,7
NiS-α	18	$3,0\cdot10^{-21}$	— 11,1	— 19,08	—18,2	—18,6	7,12	16,5	—
PbS	25	$6,8\cdot10^{-29}$	— 5,81	— 24,22	—22,15	—22,54	15,51	28,9	21,8
PtS	25	$1\cdot10^{-68}$	55,35	— 17,36	—	—20,8	10,0	6,2	—
SnS	25	$1,0\cdot10^{-27}$	— 6,275	— 23,09	—19,7	—18,6	12,3	35,1	23,6
Tl_2S	25	$9,0\cdot10^{-28}$	— 7,755	— 25,71	—	—20,8	15,4	55,0	—
ZnS-β	25	$1,1\cdot10^{-24}$	— 35,184	— 47,85	—47,4	—48,5	9,95	15,6	13,8

Таблица 3

Стандартные изобарные потенциалы и энтропии труднорастворимых в воде окислов металлов

Вещество	t °C	K_mA_n [4,5]	$\Delta Z°_{K^{n+}}$ ккал/г-ион [3, 6, 7]	$(\Delta Z°_{298})_{K_mA_n(т)}$ ккал/моль: рассчит. из L	$(\Delta Z°_{298})_{K_mA_n(т)}$ ккал/моль: из справочн. [2]	$(\Delta H_{298})_{K_mA_n(т)}$ ккал/моль [2]	$(S°_{298})_K$ кал/моль·градус [3]	$(S°_{298})_{K_mA_n(т)}$ кал/моль·град: рассчит. из L	$(S°_{298})_{K_mA_n(т)}$ кал/моль·град: из справочн. [2]
Ag_2O	25	$2,0\cdot10^{-8}$	18,430	— 2,63	—2,586	— 7,306	10,206	29,2	29,09
Au_2O_3	25	$8,5\cdot10^{-46}$	98,24	18,08	18,72[8]; 39,0	?	11,4	—	30
Cu_2O	25	$1,2\cdot10^{-15}$	12,0	—35,18	— 34,98	—39,84	7,96	24,8	24,1
Hg_2O	25	$1,6\cdot10^{-23}$	36,85	—12,73	—	—21,8	18,5	31,1	—
HgO	25	$1,7\cdot10^{-26}$	39,38	—14,25	— 13,99	—21,68	18,5	18,1	17,2
Ir_2O_3	25	10^{-45}	69,19	—39,82	—	—	8,7	—	—
PbO	25	$5,5\cdot10^{-16}$	—5,81	—45,12	— 45,25	—52,40	15,51	15,6	16,2
PbO_2	25	$1\cdot10^{-64}$	73,80	—51,00	— 52,34	—66,12	15,51	13,8	18,3

что приводит, в свою очередь, к большим расхождениям между рассчитанными и справочными значениями $(S^0_{298})_{K_mA_n(т)}$. Это позволяет рекомендовать рассчитанные нами значения $(\Delta Z^0_{298})_{Hg_2S(т)} = -7,2$ ккал / моль, $(\Delta Z^0_{298})_{MgS(т)} = -109$ ккал/ / моль; $(\Delta Z^0_{298})_{PtS(т)} = -17,4$ ккал / моль и $(\Delta Z^0_{298})_{Tl_2S(т)} = -25,7$ ккал / моль только в качестве приближенных термодинамических постоянных.

При расчете изобарно-изотермических потенциалов труднорастворимых в воде окислов из значений произведений растворимости окислов следует учитывать реак-

Таблица 4

Стандартные изобарные потенциалы и энтропии труднорастворимых в воде гидратов окислов металлов

Вещество	t °C	$L_{K_mA_n}$ [4,5]	ΔZ°_{Kn+} ккал/г-ион [2, 3, 6]	$(\Delta Z^\circ_{298})_{K_mA_n(т)}$ ккал/моль: рассчит. из L	$(\Delta Z^\circ_{298})_{K_mA_n(т)}$ ккал/моль: из справочн. [2, 3]	$(\Delta H_{298})_{K_mA_n(т)}$ ккал/моль [2, 3]	$(S^\circ_{298})_K$ кал/моль градус [2,3]	$(S^\circ_{298})_{K_mA_n(т)}$ кал/моль·град: рассчит. из L	$(S^\circ_{298})_{K_mA_n(т)}$ кал/моль·град: из справочн. [2, 3]
AgOH	20	$1{,}52\cdot10^{-8}$	18,430	— 29,83	—	—	10,206	—	—
$Al(OH)_3$	25	$1{,}9\cdot10^{-33}$	—115,0	—272,40	—	—304,2	6,769	20,4	—
$Be(OH)_2$	25	$2{,}7\cdot10^{-19}$	— 78,76	—179,27	—	—216,8	2,28	?	—
$Bi(OH)_3$	18	$4{,}3\cdot10^{-31}$	15,64	—138,55	—	—169,6	13,6	29,8	—
$Ca(OH)_2$	25	$7{,}9\cdot10^{-6}$	—132,18	—214,33	—214,33	—235,80	9,95	18,2	18,2
$Cd(OH)_2$	25	$1{,}2\cdot10^{-14}$	— 18,58	—112,75	—112,46	—133,26	12,3	23,7	22,8
$Co(OH)_2$	25	$2\cdot10^{-16}$	— 12,3	—108,89	—	—131,2	6,8	12,2	—
$Co(OH)_3$	25	$2{,}5\cdot10^{-43}$	29,6	—141,27	—	—171,6	6,8	8,6	—
$Cr(OH)_2$	18	$2{,}0\cdot10^{-20}$	— 39,4	—141,45	—	—	41,637	—	—
$Cr(OH)_3$	25	$6{,}7\cdot10^{-31}$	— 49,0	—202,92	—	—247,1	5,68	?	—
$Cu(OH)_2$	25	$5{,}6\cdot10^{-20}$	15,53	— 85,90	—	—107,2	7,96	16,7	—
$Fe(OH)_2$	25	$1{,}65\cdot10^{-15}$	— 20,30	—115,64	—115,57	—135,8	6,49	19,1	19
$Fe(OH)_3$	25	$4\cdot10^{-38}$	— 2,52	—166,30	—	—197,0	6,49	28,8	—
$Ga(OH)_3$	25	$5\cdot10^{-37}$	— 36,6	—198,88	—199	—	10,2	—	—
$Hg_2(OH)_2$	18	$7{,}8\cdot10^{-24}$	36,85	— 69,85	—	—	18,5	—	—
$Hg(OH)_2$	18	$1\cdot10^{-26}$	— 39,38	— 71,20	—	—	18,5	—	—
$La(OH)_3$	25	10^{-20}	—172,9	—312,96	—312,8	—	13,7	—	—
$Lu(OH)_3$	25	10^{-26}	—155,0	—303,24	—	—	—	—	—
$Mg(OH)_2$	25	$5{,}5\cdot10^{-12}$	—108,99	—199,53	—199,27	—221,0	7,77	16,0	15,09
$Mn(OH)_2$	18	$4\cdot10^{-14}$	— 53,4	—146,86	—145,9	—165,8	7,59	24,3	21,1
$Ni(OH)_2$	18	$1{,}35\cdot10^{-15}$	— 11,1	—106,56	—108,3	—128,6	7,20	13,5	19
$Pb(OH)_2$	25	$2{,}8\cdot10^{-16}$	— 5,81	—102,2	—100,6	—123,0	15,51	26,0	21
$Pd(OH)_2$	25	$1\cdot10^{-24}$	38,28	— 69,63	—	— 92,1	8,9	17,7	—
$Pt(OH)_2$	25	$1\cdot10^{-35}$	55,35	— 67,56	— 68,2	— 87,2	10,0	28,3	26,5
$Sb(OH)_3$	20	$4\cdot10^{-42}$	16,61	—152,62	—	—	10,5	—	—
$Sc(OH)_3$	25	10^{-28}	—143,7	—294,66	—	—	—	—	—
$Sn(OH)_2$	25	$5\cdot10^{-26}$	— 6,275	—115,96	—117,6	—138,3	12,3	21,6	23,1
$Sn(OH)_4$	25	$1\cdot10^{-56}$	0,92	—225,81	—	—270,5	12,3	20,7	—
$Th(OH)_4$	25	$1\cdot10^{-50}$	—183,0	—401,55	—	—421,5	13,6	107,1	—
$Tl(OH)$	25	$7{,}2\cdot10^{-1}$	— 7,755	— 45,55	— 45,5	— 56,9	15,4	17,4	17,3
$Tl(OH)_3$	25	$1{,}5\cdot10^{-44}$	50,0	—122,53	—	—122,6	15,4	135,5	—
$UO_2(OH)_2$	25	$2\cdot10^{-15}$	—236,4	—331,63	—	—375,4	18,6	?	—
$Y(OH)_3$	25	$1\cdot10^{-24}$	—164,1	—309,61	—308,3	—337,6	—	—	—
$Zn(OH)_2$	25	$4{,}5\cdot10^{-17}$	— 35,184	—132,66	—	—153,5	9,95	20,3	—

цию диссоциации электролита:

$$Me_mO_{mn/2}\,(т) + \frac{mn}{2}\,H_2O\,(ж) = mMe^{n+}\,(водн) + mn\,OH^-\,(водн). \qquad (4)$$

Стандартные изобарно-изотермические потенциалы окислов металлов могут быть рассчитаны по уравнению:

$$(\Delta Z^0_{298})_{Me_mO_{mn/2(т)}} = m\,(\Delta Z^0_{Me^{n+}} + n\Delta Z^0_{OH^-} + 2{,}3\,RT\lg L_{Me_mO_{mn/2}}) - \frac{mn}{2}\times$$
$$\times\,(\Delta Z^0_{298})_{H_2O(ж)}, \qquad (5)$$

а стандартные энтропии, если известны значения стандартных теплот образования окислов, по уравнению (3).

Результаты соответствующих расчетов для окислов металлов приведены в табл. 3. В расчетах были приняты следующие значения: $\Delta Z^0_{OH^-} = -37{,}595$ ккал / г-ион; $(\Delta Z^0_{298})_{H_2O(ж)} = -56{,}690$ ккал / моль; $(S^0_{298})_{O_2(г)} = 49{,}003$ кал / моль·градус [2,3].

Хорошее совпадение рассчитанных и справочных значений ΔZ^0_{298} и S^0_{298} для большинства рассматриваемых окислов металлов дает основание рекомендовать рассчитанные нами значения $(\Delta Z^0_{298})_{Hg_2O(т)} = -12{,}73$ ккал / моль, $(\Delta Z^0_{298})_{Ir_2O_3(т)} = -39{,}82$ ккал / моль и $(S^0_{298})_{Hg_2O(т)} = 31{,}1$ кал / моль·градус в качестве достаточно надежных термодинамических постоянных.

Стандартные изобарно-изотермические потенциалы труднорастворимых в воде гидратов окислов металлов могут быть рассчитаны по уравнению (1), а их стандартные энтропии по уравнению:

$$(S^0_{298})_{Me(OH)_n(т)} = \frac{(\Delta H_{298})_{Me(OH)_n(т)} - (\Delta Z^0_{298})_{Me(OH)_n(т)}}{298{,}16} + (S^0_{298})_{Me(т)} + \frac{n}{2}(S^0_{298})_{H_2(г)} + \frac{n}{2}(S^0_{298})_{O_2(г)}. \quad (6)$$

Результаты наших расчетов для гидратов окислов металлов приведены в табл. 4. В расчетах было принято $(S^0_{298})_{H_2(г)} = 31{,}211$ кал / моль·градус [3].

Хорошее совпадение рассчитанных и справочных значений ΔZ^0_{298} для всех 13 гидратов окислов металлов позволяет рекомендовать рассчитанные нами значения ΔZ^0_{298} для остальных 21 гидрата окисла в качестве достаточно надежных термодинамических постоянных. В связи с тем, что между рассчитанными и справочными значениями S^0_{298} для 30% объектов наблюдается несколько большее расхождение, а для $Be(OH)_2$, $Cr(OH)_3$ и $UO_2(OH)_2$ получены отрицательные значения стандартных энтропий, рассчитанные нами значения S^0_{298} для 11 гидратов окислов металлов следует рассматривать в качестве приближенных термодинамических постоянных.

Предложенный нами метод определения изобарно-изотермических потенциалов для труднорастворимых в воде электролитов из значений их произведений растворимости позволил рассчитать для большого числа электролитов (галогенидов, сульфидов, окислов и главным образом гидратов окислов металлов) отсутствующие в справочной литературе значения ΔZ^0_{298} и S^0_{298}, которые могут быть рекомендованы в качестве достаточно надежных или, в отдельных случаях, в качестве приближенных термодинамических постоянных. Сам метод, в принципе, может быть использован для определения отсутствующих в справочной литературе термодинамических постоянных других труднорастворимых в воде соединений.

Наблюдаемые в отдельных случаях расхождения между рассчитанными нами и справочными значениями ΔZ^0_{298} и S^0_{298} не связаны с самим методом расчета, а должны быть отнесены к недостаточно точным значениям некоторых используемых в расчетах величин: $L_{K_mA_n}$, $\Delta Z^0_{K^{n+}}$, $(\Delta H_{298})_{K_mA_n(т)}$, $(S^0_{298})_K$ и др. По мере уточнения этих значений могут быть уточнены и значения $(\Delta Z^0_{298})_{K_mA_n(т)}$ и $(S^0_{298})_{K_mA_n(т)}$.

Московский институт стали
им. И. В. Сталина

Поступило
19. III. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Термические константы неорганических веществ. Составители: Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский, Б. К. Веселовский, Л. М. Шамовский, Л. Г. Ченцова, Б. И. Анваер, Изд-во АН СССР, 1949.
2. F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine, I. Jaffe, Selected values of chemical thermodymamic properties, Circ. Nat. Bur. Stand., 500, 1952.
3. М. Х. Карапетьянц. Химическая термодинамика, Госхимиздат, 1953.
4. Справочник химика, т. III, Госхимиздат, 1952.
5. Г. В. Акимов, Теория и методы исследования коррозии металлов, Изд-во АН СССР, 1945.
6. Ю. Ю. Лурье, Расчетные и справочные таблицы для химиков, Госхимиздат, 1947.
7. С. Глесстон. Введение в электрохимию, ИИЛ, 1951.
8. M. de Kay Thompson, The total and free energies of formation of the ox des of thirty-two metals, N.Y., 1942.

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

Статьи, направляемые в «Журнал физической химии», должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Статьи должны быть изложены в наиболее сжатой форме, совместимой с ясностью изложения, и тщательно отредактированы в рукописи.

2. Статьи, излагающие результаты работ, проведенных в учреждениях, должны обязательно иметь направление учреждения.

В конце статьи автором должно быть указано название научного учреждения, в котором произведена работа.

3. Статья обязательно должна быть подписана автором, причем инициалы и фамилия автора должны быть четко повторены на машинке. К статье должны быть приложены адрес автора, место его работы, № телефонов для переговоров.

4. Статьи присылаются в редакцию в двух экземплярах, четко переписанные на машинке без помарок и вставок, на одной стороне листа, через два интервала, с оставлением с левой стороны листа поля в 4 см. Страницы рукописи должны быть пронумерованы по порядку, без литерных наращений (т. е. 7, 8, 9 и т. д., а не 7, 7а, 8, 9 9а, 9б, и т. д.).

5. Формулы и буквенные обозначения величин должны быть вписаны четко и ясно от руки. Особенное внимание следует обращать на тщательное изображение индексов и показателей степеней. Показатели и другие надстрочные значки отмечаются скобкой ⌣, а подстрочные —скобкой ⌢.

Необходимо делать ясное различие между заглавными и строчными буквами, для чего заглавные буквы подчеркивать снизу двумя черточками (например, $\underline{\underline{O}}$), а строчные двумя черточками сверху (например $\overline{\overline{o}}$), 0 (нуль) оставлять без подчеркивания. Это особенно относится к таким буквам, как c и C k и K, p и P, u и U, s и S, z и Z, v и V, w и W. Греческие буквы нужно обводить красным карандашом.

6. Рисунки должны быть выполнены на белой бумаге или на кальке тушью. Подписи и обозначения на рисунках должны быть сделаны карандашом. В тексте обязательно указать место для рисунков, вынося номер рисунка на поле. На обороте каждого рисунка должны быть поставлены фамилия автора, заглавие статьи и страница, к которой относится рисунок. Подписи к рисункам и фотографиям должны быть собраны на отдельном листе, прилагаемом к рукописи.

7. Следует избегать повторения одних и тех же данных в таблицах, графиках и тексте статьи.

8. Места, предназначенные к набору петитом, должны быть отмечены вертикальной чертой на полях.

9. Ссылки на литературу должны быть собраны в конце статьи в виде списка и заключать инициалы и фамилию автора в подлиннике, название журнала, том (подчеркнуть, снизу), страницу и год, а для книг: инициалы и фамилию автора, точное название книги, наименование издательства, место и год издания.

В тексте ссылки на литературу обозначаются порядковой цифрой в квадратных скобках. Категорически не допускаются ссылки на не опубликованные работы (кроме диссертаций). Иностранные фамилии и термины даются в тексте в русской транскрипции, а в перечне литературы — в оригинальной транскрипции.

10. Не следует употреблять сокращенных слов, кроме общепринятых (т. е., и т. п., и т. д.).

Надлежит придерживаться следующих сокращений: килограмм — кг; грамм — г; грамм-молекула — г-мол; миллиграммолекула — мг-мол; метр — м; дециметр — дм; сантиметр — см; миллиметр — мм; литр — л; миллилитр — мл; квадратные сантиметр — см^2; кубический сантиметр — см^3; орто-, мета-, пара- — о-, м- и п-; нормальный — N; децинормальный — $0{,}1N$; молярный — M; температура кипения — т. кип; температура плавления — т. пл.

11. Статью обязательно заканчивать формулировкой выводов. Выводы должны содержать не оглавление разделов работы, а краткое изложение ее итогов.

12. В случае представления двух или более статей одновременно необходимо указать желательный порядок их помещения.

13. Статьи, не отвечающие перечисленным требованиям, возвращаются авторам для переделки.

14. В присылаемой корректуре исправляются только типографские ошибки, никакие изменения и добавления не допускаются.

15. В случае направления автору статьи для согласования внесенных редакцией изменений сохраняется первоначальная дата поступления статьи в редакцию, но при возвращении статьи автору для глубокой переработки и исправления датой представления считается дата принятия редакцией к публикации.

16. Редакция высылает автору бесплатно 20 отдельных оттисков статьи.

Несоблюдение перечисленных условий задерживает печатание статей.

Непринятые рукописи авторам не возвращаются.

СОДЕРЖАНИЕ

А. Д. Степухович и Г. П. Воробьева. Кинетика и механизм распада углеводородов IV. Кинетика и механизм распада изобутана в присутствии изобутилена и пропилена как замедлителей 1361
Н. М. Герасимов. К теории жидкого состояния 1371
Ю. Н. Вольнов. Об ограниченной растворимости хлористого кремния в некоторых органических растворителях при низких температурах 1382
И. И. Иоффе, Я. С. Левин, Е. В. Соколова, И. Г. Кронич и Н. И. Широкова. Исследования кинетики и механизма парофазного неполного окисления бензола молекулярным кислородом 1386
И. И. Иоффе, Я. С. Левин и И. Г. Кронич. Индуцирование реакции окисления бензола 1395
Б. Я. Левин. Количественное определение степени ассоциации и энергии водородной связи в спиртах методом инфракрасной спектроскопии 1399
Ф. А. Петрачков. Кинетика образования четвертичной аммониевой соли из газообразных компонентов 1408
Я. П. Гохштейн. Изучение диффузии электролитов при помощи диффракционного микрометода. II. Дифференциальные коэффициенты диффузии хлористого кадмия, сернокислого кадмия, иодата калия, Cd^{++} и JO_3^- в различных средах 1417
Е. А. Каневский. К вопросу о природе электродного потенциала . . . 1427
Е. А. Укше и А. И. Левин. О влиянии примесей на электроосаждение меди из пирофосфатного электролита 1434
М. Б. Нейман и Г. И. Феклисов. Кинетический метод применения меченых атомов для исследования механизма сложных химических и биохимических процессов II. Поведение ацетальдегида при холоднопламенном окислении бутана 1439
К. П. Мищенко и Э. И. Квят. Сольватация ионов в растворах электролитов. III. Скачок потенциала на границе водный раствор— газовая фаза . 1451
С. Я. Пшежецкий Г. Д. Любарский, Н. А. Щеглова и С. К. Мериляйнен. Зависимость кинетики каталитического дегидрирования углеводородов от их строения. III. Сопоставление кинетических данных для н-бутана и н-бутилена; вероятный механизм реакций дегидрирования 1458
Д. П. Добычин и Ю. Н. Андреев. Исследование пористой структуры пленок двуокиси титана 1465
В. А. Шушунов, Г. И. Садовникова и Б. Я. Андреев. Кинетика восстановления сульфата бария 1472
Н. А. Фигуровский и Т. А. Комарова. Исследование кинетики кристаллизации солей из пересыщенных растворов. I. Кинетика роста единичных кристаллов 1479
А. Г. Бергман, А. И. Кислова и В. И. Посыпайко. О комплексообразовании в четверной взаимной системе из хлоридов, сульфатов и вольфраматов лития и калия 1489
В Т. Славянский и Е. Н. Крестникова. О точности измерения вязкости расплавленных стекол 1497
П Г. Маслов. О роли взаимодействий в молекуле дейтероэтана C_2D_6 . . . 1507

Дискуссия

Р. Л. Мюллер. К вопросу о теории теплоемкости стеклообразных гетеродинамических структур 1521

Письма в редакцию

Н. П. Жук. Термодинамические постоянные труднорастворимых в воде галогенидов, сульфидов, окислов и гидратов окислов металлов 1523

Т-06912 Подписано к печати 16. IX. 1954 г. Печ. л. 14,38 Уч.-изд. л. 17,2
Формат бумаги $70 \times 108^1/_{16}$. Бум. л. $5^1/_4$. Зак. 502. Тираж 4475 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Цена 18 руб.

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

КОНТОРА «АКАДЕМКНИГА»

ИМЕЮТСЯ В ПРОДАЖЕ КНИГИ:

Арбузов А. Е. **Избранные труды.** 1952. 755 стр. с илл., 1 вкл. Ц. 43 руб. в пер.

В «избранные труды» акад. А. Е. Арбузова вошли его исследования, начиная с магистерской диссертации и кончая работами последних лет. В сборнике пять отделов: Органические производные фосфора. Эфиры сернистой кислоты. Получение ацеталей. Каталитическое разложение гидразонов, альдегидов и кетонов. Работы различного характера. Помещены очерк жизни и деятельности А. Е. Арбузова и полная библиография его трудов.

Бергман А. Г. и *Лужная Н. П.* **Физико-химические основы изучения и использования соляных месторождений хлорид-сульфатного типа.** (Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова). 1951. 231 стр. Ц. 14 р. 80 к. в пер.

Книга посвящена проблеме, имеющей большое значение для изучения и использования соляных озер и месторождений сульфатного типа, к которым относится большая часть озер СССР. В книге дано теоретическое обоснование к изучению равновесных систем из хлоридов и сульфатов натрия и магния и содержится большое число справочных таблиц. Авторами обобщен имеющийся материал по этому вопросу и даны результаты собственных исследований.

Веселовский С. Ф. **Стеклодувное дело.** Руководство по технике, лабораторных стеклодувных работ. Под ред. проф. Н. М. Эмануэля (Институт химической физики). 1952. 252 стр. с илл. Ц. 11 р. 75 к. в пер.

Описаны основные стеклодувные операции, оборудование стола, а также инструменты стеклодува. Читатель, изучивший этот материал и проделавший изложенные в книге операции на практике, сможет приступить к изготовлению различных приборов из стекла.

Книга рассчитана на широкие круги химиков и физиков, работающих в лабораториях научных институтов, вузов и техникумов, на преподавателей и студентов, а также на стеклодувов-профессионалов, в особенности начинающих.

Сборник статей по общей химии.

Том I. 1953. 766 стр. Ц. 50 р. 75 к. в пер.
Том II. 1953. 916 стр. Ц. 61 р. 25 к. в пер.

Опубликованы работы по изучению неорганических и органических веществ.

Статьи по содержанию соответствуют материалу, печатаемому в ежемесячных выпусках «Журнала общей химии».

Книги продаются в магазинах «Академкнига», а также высылаются по почте наложенным платежом. Заказы направлять по адресу: Москва, ул. Куйбышева, 8, Контора «Академкнига».